N° d'Ordre
738

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Max PAULUS

PREMIÈRE THÈSE

Structure granulaire des ferrites

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 Mars 1962 devant la Commission d'Examen

MM. LACOMBE *Président*
FRIEDEL
CASTAING } *Examinateurs*
GUILLAUD

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE — PARIS - VII°

N° d'Ordre
738

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Max PAULUS

PREMIÈRE THÈSE

Structure granulaire des ferrites

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 Mars 1962 devant la Commission d'Examen

MM. LACOMBE *Président*
FRIEDEL
CASTAING } *Examinateurs*
GUILLAUD

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE — PARIS - VII[e]

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

U. PARIS BIBLIOTHÈQUE CENTRALE

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T Théories physiques
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T Evolution des êtres organisés
PREVOST	T Chimie organique
CHAUDRON	T Chimie appliquée
WYART	T Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T Zoologie
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T Physique quantique et Relativité
MONNIER	T Physiologie Générale
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique (E.N.S.)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T Chimie générale
FAVARD	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du Globe
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)
CHRETIEN	T Chimie minérale
DRACH	T Zoologie
KASTLER	T Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T Génétique
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T Recherches Physiques
THOMAS A.	T Biologie cellulaire
ARNULF	T Optique appliquée.
MORAND	T Physique Enseignement
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides
DANJON	T Astronomie
PETIT	T Biologie maritime
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T Embryologie
EICHHORN	T Botanique
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du Globe
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T Mécanique Générale
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des Nombres
QUELET	T Chimie Organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Pétrographie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théories Physiques
AMIEL	T Chimie générale
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.
J.P. MATHIEU	T Physique (Optique)
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T Biologie Végétale marine
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T Physiologie Végétale
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T Calcul diff. et intégral
NORMANT	T Synthèse organique générale
BENARD	T Chimie Minérale
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiologie Végétale
MARECHAL	T Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T Théories Chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri.
SALEM	T Mathématiques générales
LELONG	T Applic. de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.
EHRESMANN	T Topologie Algébrique
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T Géographie phys. et Géologie dynamique
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T Géologie
SCHATZMAN	T Astrophysique
TERMIER	T Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)
RIZET	T Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T Physique Théorique
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T Electrotechnique géné.
BRUSSET	T Chimie systématique
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL-PY	Biologie Végétale (PCB)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)
BRUN	T Mécan. théorique des Fluides
LEDERER	T Chimie biologique
Mme. DUBREIL	T Mathém. (Agrégation)
Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T Physique électricité
DUBOIS J.E.	T Chimie organique
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T Energétique générale
ROUAULT	T Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie Physique
BROSSEL	T Physique atomique
BUSER	T Physiologie comparée
CAMUS	T Physiologie Vég. BMPV
CASTAING	T Physique (Orsay)
CURIEN	T Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T Physiologie Végé. (Orsay)
NOIROT	T Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T Zoologie
PULLMANN	T Chimie théorique
TEILLAC	T Physique Nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
VILLE	T Econométrie
WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
DODE	T Chimie (Orsay)
FREYMANN	T Recherches Physiques
GUINOCHET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T Physique (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DENY	T Mathématiques Géné. Orsay
GERMAIN	T Mécan. théor. des fluides
LUCAS G.	T Géologie
ALLARD	T Chimie Physique
BERTHELOT	T Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICART	T Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiologie
FRIEDEL	Physique des Solides (Orsay)
M. JULIA	Etudes des Moléculaires naturelles complexes
LENDER	T Biol. Animale (SPCN) Orsay
MAGAT	Physico-chimie des rayonnements
Mlle QUINTIN	T Electrochimie
MONOD	T Chimie du métabolisme
BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay)
DE POSSEL	T Analyse numérique
CHARLOT	T Chimie analytique
HAISSINSKY	T Radiochimie
LEMEE	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET M.	T Chimie (P.C.B.)
JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay)
MATTLER	T Physique S.P.C.N.
MICHEL L.	Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
BERGERARD	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES	Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	Thermodynamique et Méc. Physique
ELLENBERGER	Géologie appli. s/le terr.
FRANC	Biol. Animale (P.C.B.)
SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI	Physiologie générale
ACHER	Chimie Biol. (Orsay)
BAUDOIN	Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT	Biologie animale SPCN
BLAMONT	Géophysique Ionosphère
BOURREAU	Botanique
CURIE D.	Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA	Géologie
FREON	T Chimie organique (Orsay)
HELLER	Physiologie végétale
TORTRAT	Calcul des Probabilités
CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
Mlle FOURCHOY	Biol. Végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T Méc. Analytique et Méc. céleste
Mlle VEIL	Physiologie Générale
LWOFF	T Microbiologie
SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. et Expérim.
LACOMBE	T Métallur. des métaux Nucl.
BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T Mécanique générale
LESIEUR	T Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique
COMOLET	Mécanique des Fluides
CORABOEUF	Physiologie Animale
DELLOUE	Physique de l'exosphère
GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
HOUILLON	Biologie Animale P.C.B.
JULLIEN J.	Chimie P.C.B.
MALGRANGE	Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER	Antropologie
NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	Physique ENS. (Orsay)

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je prie mon Directeur de Recherches, Monsieur Charles Guillaud, Directeur du Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, de bien vouloir trouver ici l'expression de toute ma gratitude pour les conseils et la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis qu'il m'a accueilli dans son Laboratoire et pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Je remercie vivement MM. les Professeurs Lacombe, Friedel et Castaing qui ont bien voulu accepter la charge de faire partie du jury et dont les judicieuses remarques m'ont été très profitables.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du Laboratoire et des Services Généraux, dont la collaboration m'a été très précieuse, et, en particulier, à Monsieur G. Villers qui a dirigé la fabrication des ferrites polycristallins.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538128_0008

STRUCTURE GRANULAIRE DES FERRITES

I. — INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE GRANULAIRE DES FERRITES

Les études antérieures, que nous avons effectuées sur les propriétés magnétiques et électriques des ferrites, ont fait ressortir toute l'importance de la structure granulaire sur ces propriétés. La recherche d'une méthode, précise et adaptée au but poursuivi, de mesure des paramètres de la structure granulaire et l'établissement des lois de croissance des cristaux de ferrite s'imposait.

Les méthodes métallographiques quantitatives définissent, en général, la structure dans un plan et par un seul paramètre. Or, la perméabilité dépend, toutes autres choses égales par ailleurs, du volume relatif de l'ensemble des cristaux compris entre deux diamètres critiques (diamètre critique de formation des parois de Bloch dans les cristaux et diamètre critique d'apparition des cristaux avec pores) [7], [9]. Un problème analogue se présente dans l'étude de la rectangularité du cycle d'hystérésis des ferrites [16]. Les pertes par courants de Foucault dépendent de la résistance des joints et du volume occupé par l'ensemble des cristaux de différents diamètres. L'influence de certaines additions sur la résistance des joints de ferrite dépend, à teneur égale, de la surface totale de ces joints, ces impuretés ségrégeant partiellement aux joints [8]. L'étude de ces différentes propriétés nécessite donc la connaissance des diamètres critiques réels (dans l'espace) et de la fonction de répartition des diamètres de cristaux.

Par suite des difficultés de transformation « plan → espace », il y a peu de travaux basés sur le diamètre spatial des cristaux. La méthode métallographique quantitative que nous employons, permet d'effectuer graphiquement les transformations « plan → espace », ainsi que le calcul des principales valeurs caractéristiques des agrégats polycristallins. Nous avons pu ainsi analyser la croissance des cristaux de ferrite, leur frittage et les paramètres qui régissent ces phénomènes, en nous basant sur les caractéristiques spatiales des agrégats polycristallins.

Les conclusions de cette étude nous ont conduit à développer une méthode de fabrication de monocristaux de ferrite, à l'état solide, dans des conditions à peu près similaires à celles des ferrites polycristallins. La réalisation de tels monocristaux ouvre la voie à une étude comparée, significative des propriétés intrinsèques des cristaux de ferrite et des propriétés de leur agrégat.

II. — METHODES D'ETUDE DE LA STRUCTURE GRANULAIRE

Application aux ferrites

A. — Introduction

L'examen et la mesure directe des dimensions spatiales des cristaux d'un agrégat polycristallin (métaux ou ferrites) est en général impossible par suite de leur opacité dans le spectre visible, ou de la difficulté de les séparer pour en permettre l'observation individuelle.

Ce n'est que dans quelques cas particuliers (cristaux de Al-Sn et cristaux de Cu-Zn) que des expérimentateurs ont pu établir le spectre de fréquence et la forme tri-dimensionnelle des cristaux. Nous en donnons deux exemples.

1) L'étain est à peu près insoluble dans l'aluminium et s'isole aux joints sous forme d'eutectique. Le fort coefficient d'absorption X de l'étain, comparativement à celui de l'aluminium, a permis à W. M. Williams et C. S. Smith [23] d'obtenir des clichés stéréoradiographiques de cristaux d'aluminium dans un alliage Al-Sn à faible teneur en Sn.

2) En attaquant par le mercure un laiton β, C. H. Desch [4] a réussi à séparer les cristaux les uns des autres.

L'étude spatiale pourrait être généralisée à tous les matériaux polycristallins en observant une série de coupes planes, successives et suffisamment rapprochées d'un même échantillon. Il serait ainsi possible de reconstituer la forme de chaque cristal. La méthode a été appliquée par E. Scheil et H. Wurst [19] à un échantillon de fer Armco dont le diamètre moyen des cristaux (diamètre d'une sphère de même volume que le cristal) était de l'ordre de 100 microns. Mais, outre que le procédé est long et fastidieux, il devient très imprécis quand le diamètre des cristaux est trop petit. C'est en particulier le cas des ferrites polycristallins, dont le diamètre moyen est de l'ordre de 10 microns. Les trois méthodes ci-dessus ne sont donc pas applicables aux ferrites.

Les méthodes métallographiques classiques mettent en évidence, par une attaque appropriée, les *grains* ou polygones résultant de l'intersection des *cristaux* par le plan de polissage. Or, la forme et le diamètre d'un grain ne nous renseignent pas sur la forme et le diamètre du cristal correspondant (*), la position du cristal par rapport au plan de polissage étant inconnue.

(*) Nous distinguerons le *cristal*, qui est un polyèdre, du *grain* ou polygone formé par l'intersection de ce polyèdre par un plan.

Il est évident que la métallographie classique ne nous permet pas de déterminer immédiatement les caractéristiques spatiales d'un agrégat polycristallin. Il est nécessaire d'établir une méthode statistique qui permette, à partir des résultats de la métallographie quantitative plane et en faisant certaines hypothèses sur la forme des cristaux, de déterminer le spectre de fréquence spatiale des diamètres des cristaux.

C'est cette dernière méthode que nous avons employée et que nous développerons après avoir justifié les techniques de métallographie quantitative plane adoptées.

B. — Technique métallographique employée pour les ferrites

1. — Choix du plan d'examen

Les échantillons métallographiques de ferrites sont prélevés sur des tores identiques à ceux servant aux mesures de perméabilité et de pertes. Pour éviter d'attribuer à l'ensemble de l'échantillon les modifications physico-chimiques pouvant se produire en surface, nous avons toujours observé des sections radiales du noyau toroïdal. L'examen de sections micrographiques de diverses orientations nous a montré que, pour les ferrites de Mn-Zn ou de Ni-Zn et dans nos conditions de préparation, les grains sont isotropes de forme et que le choix de la section radiale ne nous place pas dans un cas particulier pour l'étude du spectre de fréquence et de la forme des grains.

2. — Préparation des surfaces

Le polissage métallographique des ferrites présente quelques difficultés. Les ferrites manquent de cohésion intergranulaire. Le polissage sur papier émeri, même très soigné, arrache des grains. Les meilleurs résultats ont été obtenus en polissant avec des pâtes de diamant de finesse croissante (15 - 7 - 2 - 1 - 0,25 microns) sur un drap avec couche d'arrêt. Le drap est légèrement humecté d'alcool. Bien que le polissage spéculaire soit déjà obtenu avec le diamant, il est parfois utile, quand l'échantillon doit subir une attaque chimique, de faire un polissage final d'une demi-heure avec de l'alumine « 24 heures ». On évite ainsi, au cours de l'attaque chimique, la réapparition des rayures de polissage au diamant. Le cycle complet de polissage dure environ deux heures. Ce temps, apparemment très long, est dû à la nécessité de faire un polissage très doux pour ne pas arracher les cristaux et réduire au minimum l'épaisseur de la couche écrouie. Ce polissage est, en effet, une étape préliminaire dans la préparation des surfaces pour la mise en évidence des domaines magnétiques.

Le plan ainsi poli présente encore un grand nombre de pores. Nous avons observé, au cours de polissages successifs d'une même zone, l'apparition et la dispa-

rition progressive de ces pores. Ils ne proviennent donc pas de l'arrachage des cristaux, mais des pores qui débouchent à la surface. Ces résultats sont confirmés par le rapport de la densité théorique à la densité réelle qui est en bon accord avec la porosité microscopique.

Nous avons révélé les limites intergranulaires, soit par attaque chimique, soit par bombardement ionique. Les conditions d'attaque chimique sont les suivantes :

Ferrites de manganèse-zinc :
réactif : (75 % HCl, 25 % C_2H_5OH),
température : 20 °C,
temps : 10 secondes à 30 minutes selon la composition et les traitements.

Ferrites de nickel-zinc :
réactif : (100 % HCl),
température : 100 °C,
temps : 1 à 60 minutes selon la composition et les traitements.

Les valeurs des paramètres du bombardement ionique sont :

ions oxygène,
temps : 3 heures,
tension d'accélération : 3 000 volts,
densité ionique : 150 $\mu A/cm^2$.

L'appareillage a été décrit dans un autre travail [17]. La mise en évidence des joints de grains par le bombardement ionique a lieu par enlèvement de matière de manière sélective, selon le plan cristallin bombardé. Le bombardement ionique offre de nombreux avantages sur l'attaque chimique :

a) il laisse la surface absolument propre,

b) les rayures résiduelles de polissage sont atténuées, alors que l'attaque chimique les accentue,

c) l'attaque est très facile à doser, les conditions de bombardement varient peu d'un échantillon à l'autre,

d) pour l'étude des domaines de Weiss, le bombardement ionique permet d'obtenir des surfaces pratiquement exemptes de derme d'écrouissage.

Nous avons utilisé le bombardement ionique principalement pour les ferrites de nickel, dont l'attaque à chaud est irrégulière et difficile à contrôler.

C. — Métallographie quantitative plane

Seule, la mesure ou l'estimation quantitative permet de relier la structure granulaire aux propriétés physiques des matériaux étudiés. Mais toute traduction d'une micrographie par des valeurs entraîne un appauvrissement de l'information, car la micrographie fournit une image concrète de la structure, dont il est matériellement impossible de codifier et de mesurer tous les éléments individuels tels que : diamètre et forme de chaque grain, nombre, diamètre, forme et localisation des pores ou des précipités, aspect de la surface du grain après attaque, piqûres aux émergences de dislocation, etc... Nous nous sommes limités à déterminer le spectre de fréquence des diamètres de grains, en considérant comme des « phases » distinctes : les grains sans pores, avec pores, monodomaines et polydomaines (domaines magnétiques de Weiss).

On peut classer les méthodes de mesure de grains en deux groupes :
a) les méthodes intégrales,
b) les méthodes individuelles.

1. — Méthodes intégrales

a) Dans la méthode de Jeffries on compte le nombre de grains (N_2) dans une surface donnée (S_2) (*). On détermine ainsi l'aire moyenne ($\bar{\bar{s}}_2$) du grain :

$$\bar{\bar{s}}_2 = \frac{S_2}{N_2} = \frac{1}{N_2} \Sigma\, s_{2i} \cdot y_{2i},$$

s_{2i} = surface d'un grain,
y_{2i} = nombre de grains de surface (s_{2i}).

b) On peut aussi compter le nombre de grains (N_1) interceptés par une droite de longueur (L_1). Le grain moyen est caractérisé par la longueur moyenne d'intersection ($\bar{\bar{l}}_1$)

$$\bar{\bar{l}}_1 = \frac{L_1}{N_1} = \frac{1}{N_1} \Sigma\, l_{1i} \cdot y_{1i},$$

l_{1i} = longueur de la droite interceptée par un grain,
y_{1i} = effectif des droites interceptées sur une longueur (l_{1i}).

($\bar{\bar{s}}_2$) et ($\bar{\bar{l}}_1$) sont liés par un facteur (f_3) qui dépend de la forme du grain [2] :

$$\bar{\bar{s}}_2 = f_3^2 \cdot \bar{\bar{l}}_1^2,$$

$f_3 = 1{,}128$ pour un cercle,
$f_3 = 1{,}18$ pour un hexagone,
$f_3 = 1{,}21$ pour un pentagone.

Les méthodes de Jeffries et de l'intercept ne sont pas applicables aux matériaux à plusieurs phases ou possédant des pores entre les grains, car les relations :

$$S_2 = \Sigma\, s_{2i} \cdot y_{2i} \quad \text{et} \quad L_1 = \Sigma\, l_{1i} \cdot y_{1i}$$

ne peuvent pas être satisfaites pour chaque phase. D'autre part, ces deux méthodes sont très sensibles au grossissement employé ; le nombre de petits grains comptés variant avec le pouvoir de résolution.

c) Une autre méthode intégrale consiste à comparer la microphotographie à une série de microphotographies types ou de réseaux en nid d'abeilles.

Ces trois méthodes caractérisent l'échantillon par une seule valeur moyenne, elles ne donnent pas le spectre de fréquence. Ces méthodes intégrales servent surtout au contrôle des fabrications industrielles.

(*) Les indices des symboles correspondent au nombre de dimensions de l'espace considéré.

2. — Méthodes individuelles

Dans les méthodes individuelles, on mesure séparément *chaque* grain par planimétrage, comparaison avec une figure type, ou mesure de deux dimensions orthogonales du grain. Seules ces méthodes permettent de tenir compte des différentes « phases » en présence et de tracer leur spectre de fréquence propre. Nous avons employé uniquement les méthodes individuelles.

3. — Choix des limites de classe

Bien que traités avec la métallographie quantitative plane, ce paragraphe et le suivant concernent aussi bien les grains que les cristaux.

Les données fournies par les méthodes individuelles forment une série statistique qu'il faut répartir en classes pour établir le spectre de fréquence. On peut prendre un intervalle de classe h constant quel que soit le diamètre d_2. Les limites de classe forment alors une progression arithmétique.

$$a\,,\ a+h\,,\ a+2h\,,\ \ldots,\ a+nh\,.$$

Avec cette division, les effectifs des classes de grains fins sont trop importants par rapport à ceux des classes de gros grains, comme le montre la courbe (1) de la fig. 1. D'autre part, l'erreur relative commise en groupant les grains par classe varie avec d_2. Au lieu des effectifs, certains auteurs considèrent la surface totale des grains de chaque classe. La forme du diagramme correspond mieux à l'impression visuelle éprouvée en regardant la microphotographie (fig. 1, courbe 2) ; de plus, une erreur sur le nombre des petits grains ne modifie pas sensiblement le diagramme. Toutefois, il ne s'agit là que d'un artifice qui ne serait plus valable si nous considérions les *volumes* des cristaux qui, seuls, ont une signification physique.

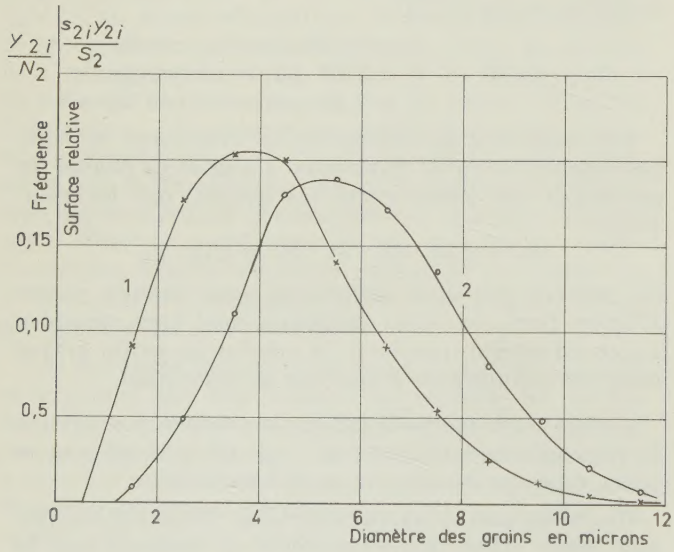


Fig. 1. — Ferrite de Ni-Zn fritté 4 heures à 1 200 °C.
Comparaison du spectre de fréquence des diamètres de grains et des surfaces relatives des grains de chaque classe.
Intervalle de classe en progression arithmétique.
1 Spectre de fréquence.
2 Surfaces relatives.

L'emploi des limites de classe en progression géométrique de raison b

$$a\,,\ ab\,,\ ab^2\,,\ \ldots\ldots,\ ab^n$$

présente de nombreux avantages. L'erreur relative de répartition des grains est constante, quel que soit d_2. En échelle logarithmique, l'intervalle de classe h est constant. Les intervalles de classe des petits grains sont réduits au profit de ceux des gros grains. Le spectre de fréquence se rapproche d'une répartition logarithmo-normale de Laplace-Gauss (fig. 2, courbe 1). En fait, nous verrons que, dans l'espace, le spectre de fréquence des diamètres des cristaux suit la loi logarithmo-normale (fig. 2, courbe 2).

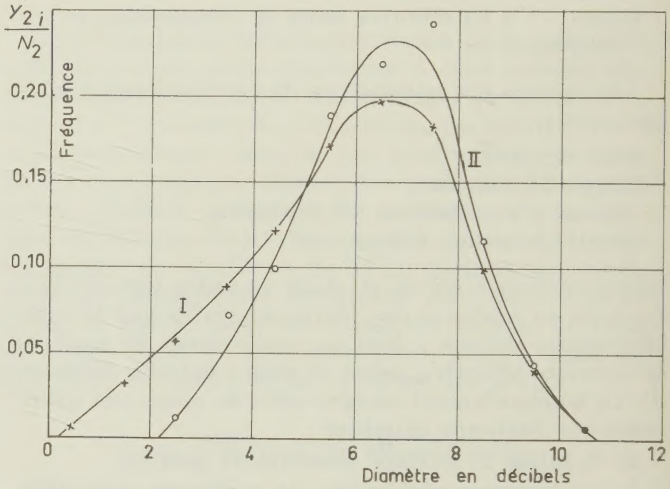


Fig. 2. — Ferrite de Ni-Zn fritté 4 heures à 1 200 °C.
Même échantillon que pour la fig. 1, mais avec intervalle de classe en progression géométrique.
1 Spectre de fréquence des diamètres de grains (dans un plan).
2 Spectre de fréquence des diamètres de cristaux (dans l'espace) selon la transformation plan-espace, § II.D.4 tableau 5.

Nous avons uniquement employé des intervalles de classe en progression géométrique. Ce choix nous a permis de traiter graphiquement de nombreux calculs, tels que la transformation « plan → espace », qui serait trop longue, dans une étude systématique, pour être effectuée par calcul numérique. L'échelle logarithmique nous sera aussi très utile pour traiter le problème de la croissance des cristaux.

Pour avoir des nombres faciles à manier, nous prendrons le décibel comme unité logarithmique de diamètre de grains ou de cristaux

$$z = 10 \log \left(\frac{d}{d_0}\right) \qquad d_0 = 1 \text{ micron.}$$

L'intervalle de classe sera de 1 db, ce qui correspond à une raison de progression géométrique de

$b = \sqrt[10]{10} = 1{,}259$. La précision de groupement des grains de $\pm$ 0,5 db, soit 12 % de part et d'autre de la valeur centrale, est suffisante. Les erreurs dues à la dispersion statistique, au seuil de vraisemblance de 99 %, étant du même ordre de grandeur (§ II. C. 6).

4. — Présentation des résultats

Le diagramme de fréquence est d'un emploi peu commode quand on trace plusieurs courbes sur un même graphique ; les courbes s'enchevêtrent, elles sont difficiles à comparer, la détermination de la médiane et de l'écart quadratique moyen n'est pas immédiate. Il est préférable d'employer les courbes de fréquences cumulées, tracées sur un papier de probabilité. L'échelle des ordonnées de ce papier est telle que chaque valeur de la fonction de probabilité totale de la loi de Gauss sous sa forme réduite — $F(t)$

$$F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{t^2}{2}} \, dt$$

$$t = \frac{z_i - \bar{\bar{z}}}{\sigma} = \text{variable normée},$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma (z_i - \bar{\bar{z}})^2}{N}} = \text{écart type},$$

$\bar{\bar{z}}$ = moyenne des (z_i),

N = taille de l'échantillon

est portée à la cote t correspondante de la variable. Une fonction de distribution normale est représentée sur ce graphique par une droite (droite de Henry) (fig. 3, courbe 2). Quand la taille N de l'échantillon n'est pas très grande, il faut porter le i^{me} terme à la cote $\frac{i}{N+1}$ sur l'échelle des fréquences cumulées. La cote $\frac{i}{N+1}$ représente, en effet, la position moyenne du i^{me} terme dans la population parente dont est tiré l'échantillon de N [5], [15]. Cette règle est valable quelle que soit la forme de la distribution (normale, log-normale, exponentielle-normale, etc.). Elle évite de devoir porter le terme de rang N à l'infini sur le graphique de Henry. Les avantages des courbes de fréquences cumulées tracées sur un papier de probabilité sont évidents.

a) Il est facile de comparer une fonction de distribution quelconque avec la droite de Henry de la loi normale ou log-normale (normale en fonction du logarithme de la variable).

b) L'écart quadratique moyen (σ) et la médiane (confondue avec le mode et la moyenne quand la fonction de distribution suit la loi normale) se déterminent rapidement en prenant la différence des abscisses correspondant à $F(t = 0) = 0{,}500\,0$ (valeur de la médiane) et $F(t = \pm 1) = 0{,}500\,0 \pm 0{,}341\,3$ (fig. 3).

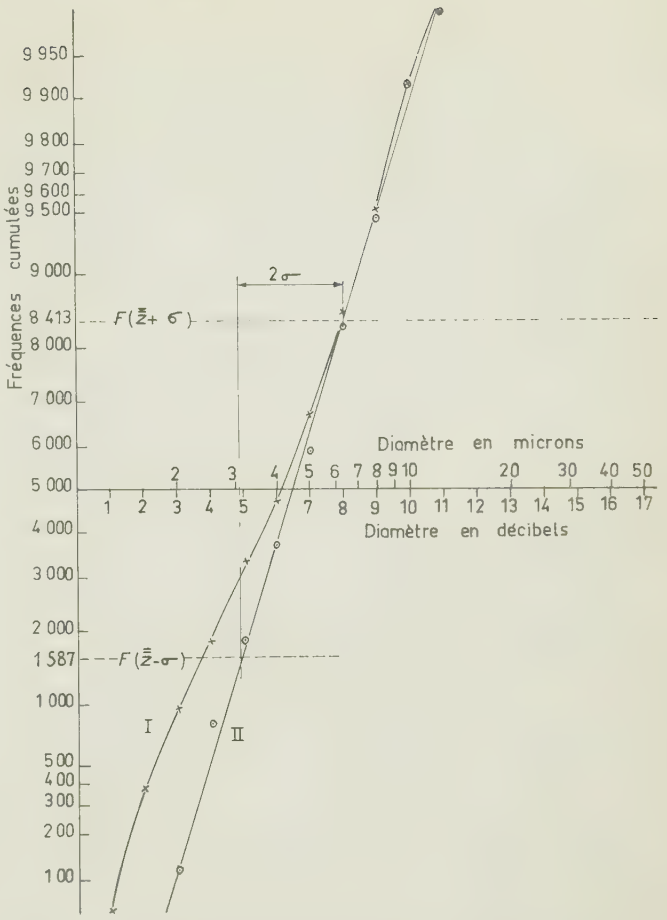


Fig. 3. — Courbes des fréquences cumulées d'un ferrite de Ni-Zn fritté 4 heures à 1 200 °C. Mêmes valeurs que pour la fig. 2.
1 Fréquences cumulées des diamètres de grains. $N_2 = 493{,}8$.
2 Fréquences cumulées des diamètres de cristaux. $\bar{\bar{z}}_3 = 6{,}5$ db ou 4,5 microns. $\sigma_3 = 1{,}5$ db.

c) La forme des courbes de fréquences cumulées est indépendante du mode de division en classes. Il faut d'ailleurs remarquer que les fréquences cumulées doivent être portées en fonction des limites supérieures de classes et non en fonction des valeurs centrales comme dans les spectres de fréquence.

5. — Causes d'erreurs en métallographie quantitative plane

a) L'attaque chimique ou par bombardement ionique ne révèle pas tous les joints de grains. Certains groupes de grains peuvent alors être considérés comme un seul grain. Quoique difficile à évaluer, cette erreur est loin d'être négligeable. D'autre part, elle varie d'un échantillon à l'autre avec les conditions d'attaque. La microphotographie *G* de la fig. 4, pl. h. t. n° 1, montre plusieurs exemples de joints qui n'ont pas été révélés. Les emplacements de ces joints sont indiqués par des flèches. Pour remédier à cette erreur, il faut prolonger l'attaque. On ne peut toute-

Tableau 1

	Nombre de grains par classe										Total
Planimétrie	2,6	6,5	10,3	9,5	20,0	21,8	14,6	10,5	10,4	1,6	107,8
Méthode comparative — Expérimentateur A	3,4	5,6	10,4	9,0	22,0	19,4	15,8	12,0	9,0	1,6	108,2
Méthode comparative — Expérimentateur B	3,0	7,0	9,6	8,6	22,4	19,7	15,4	11,2	8,5	1,6	107,0
Valeur centrale des classes (en db)	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	

fois attaquer trop fortement la surface, car les plus petits grains peuvent disparaître; en outre, les différences de niveau entre les grains ne permettraient plus une mise au point précise, la microphotographie serait floue.

Nous avons essayé de réduire cette erreur en améliorant, par une méthode optique, le contraste de l'image.

α) Le contraste de phase de Zernike ne nous a apporté, pour les ferrites et au grossissement de 2000, aucune amélioration du contraste.

β) Le contraste interférentiel de Nomarsky améliore considérablement le contraste, mais le dédoublement des images introduit une erreur relative importante sur les petits grains.

γ) L'éclairage légèrement incliné sur la normale à l'échantillon améliore le contraste (micrographie D, fig. 4, pl. h. t. n° 1) par rapport à l'éclairage rigoureusement normal (micrographie G, fig. 4), en donnant une impression de relief sans trop élargir l'image du joint. Sauf indications spéciales, seul ce type d'éclairage a été employé.

D'autre part, l'observation des angles que font les joints concourant en un point d'un grain voisin, conduit souvent, pour respecter l'équilibre des tensions superficielles, à tracer le joint manquant sur la microphotographie.

b) Le nombre des petits grains mesurés varie avec le grossissement. La moyenne, la médiane et le spectre de fréquence dans les petits grains s'en trouve modifiés .Seul, le mode reste indépendant. Il serait souhaitable de travailler à grossissement constant, mais le diamètre des grains pouvant varier de 1 à 100 microns, nous serions obligés de prendre, pour les gros grains, un nombre trop important de microphotographies pour avoir suffisamment de grains. Nous avons fait un compromis, en limitant les grossissements à 500 et à 2 000 et en prenant, pour chaque échantillon, le nombre de microphotographies nécessaires.

c) Les erreurs sur le grossissement et celles dues à la contraction ou à l'allongement des supports photographiques sont négligeables. Il en est de même des erreurs planimétriques qui sont de l'ordre de 0,5 %. On peut d'ailleurs remplacer avantageusement le planimétrage par la comparaison de l'aire de chaque grain avec celle de cercles de différents diamètres. Nous avons porté dans le tableau 1 les valeurs déterminées par planimétrie, puis par comparaison avec des cercles (fig. 5) pour deux expérimentateurs différents. L'accord entre ces trois groupes de résultats est satisfaisant. L'emploi de la méthode comparative permet de réduire au quart le temps nécessaire aux mesures, sans que la précision en soit sensiblement affectée.

d) Pour que les grains soient réellement pris au hasard, il faut mesurer *tous* les grains se trouvant à l'intérieur d'un contour arbitrairement choisi (une circonférence par exemple). Si le diamètre de la circonférence n'est pas très grand par rapport au diamètre des grains, certains diamètres de grains peuvent être comptés préférentiellement. Pour supprimer cette cause d'erreur, nous compterons avec un poids égal à 1 les grains à l'intérieur du cercle et avec un poids égal au rapport

$$\frac{\text{aire de la partie du grain à l'intérieur du cercle}}{\text{aire totale du grain}}$$

les grains qui sont sur la circonférence.

e) Les erreurs dues à la dispersion statistique sont les plus importantes. Elles proviennent du fait que nous ne comptons pas toute la population des grains (ou cristaux), mais seulement un échantillon de taille N. Même si la population des grains est homogène, c'est-à-dire s'ils appartiennent tous à la même population parente et si les échantillons de N sont tirés parfaitement au hasard, nous aurons une dispersion de la moyenne des différents échantillons. La dispersion statistique des moyennes va nous permettre de déterminer la taille des échantillons à mesurer (§ 6).

f) Les erreurs dues au manque d'homogénéité du matériau étudié ne peuvent être appréciées que par la comparaison de micrographies prises dans différentes régions du plan examiné (§ 7).

6. — Taille des échantillons a mesurer

Si nous prélevons dans une population de N_p grains (ou cristaux) de moyenne $\bar{z}$ et d'écart quadratique moyen σ,

$$\sigma = \sqrt{\mu_2},$$

$$\mu_2 = \frac{\Sigma (\bar{z}_i - \bar{\bar{z}})^2 \, y_i}{N_p} = \frac{\Sigma \, \bar{z}_i^2 \, y_i}{N_p} - \bar{\bar{z}}^2,$$

μ_2 = moment d'ordre 2 par rapport à la moyenne (variance),
y_i = effectif des grains (ou cristaux) de classe i,
$\bar{z}_i$ = valeur centrale de la classe i,
$\bar{\bar{z}}$ = moyenne,

n échantillons de taille N et de moyenne $\bar{\bar{z}}_1, \bar{\bar{z}}_2, \ldots \bar{\bar{z}}_y, \ldots \bar{\bar{z}}_n$, la population formée par les $\bar{\bar{z}}_y$ a pour moyenne $\bar{\bar{z}}$ et pour écart quadratique moyen

$$\sigma_{\bar{\bar{z}}_y} = \sqrt{\frac{\mu_2}{N}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}.$$

Au seuil de vraisemblance de 0,99

$$\bar{\bar{z}} - 2{,}60 \frac{\sigma}{\sqrt{N}} < \bar{\bar{z}}_y < \bar{\bar{z}} + 2{,}60 \frac{\sigma}{\sqrt{N}},$$

$\bar{\bar{z}}_y$ étant la moyenne d'un échantillon de taille N. La précision croît avec la racine carrée de la taille de l'échantillon. Dans les ferrites la valeur maximum que nous avons observée pour l'écart type σ des diamètres de cristaux est de $\simeq 2$ db. Nous avons donc

$$\bar{\bar{z}} - \frac{5{,}2}{\sqrt{N}} < \bar{\bar{z}}_y < \bar{\bar{z}} + \frac{5{,}2}{\sqrt{N}}$$

et pour différentes valeurs de N

Nombre de grains N	100	200	400	800
Limites supérieure et inférieure de $\bar{\bar{z}}_y$	$\bar{\bar{z}} \pm 0{,}52$ db	$\bar{\bar{z}} \pm 0{,}37$ db	$\bar{\bar{z}} \pm 0{,}26$ db	$\bar{\bar{z}} \pm 0{,}18$ db
Erreur relative sur les diamètres de grains	0,13	0,09	0,06	0,04

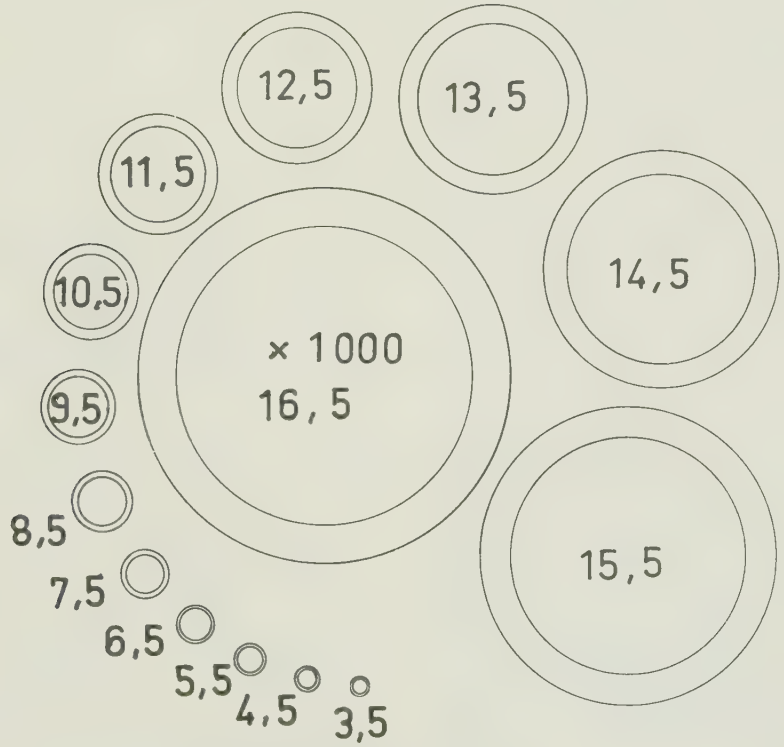


Fig. 5. — Cercles de comparaison pour répartir les grains en classes. Grossissement de la microphotographie × 1 000. Les deux cercles de chaque figure correspondent aux limites supérieure et inférieure de la classe considérée. Valeur centrale de l'intervalle de classe en décibels. La même abaque peut servir pour des grossissements doubles ou moitiés, en diminuant ou en augmentant de 3 unités la valeur centrale de la classe inscrite dans chaque cercle.

Avec 100 grains la valeur de la moyenne $\bar{\bar{z}}_y$ sera connue, au seuil de vraisemblance de 0,99 à $\pm$ 13 %. Nous considérons cette précision comme suffisante, car pour réduire les limites d'erreur de moitié, il faut quadrupler le nombre de grains mesurés. Il faut aussi tenir compte de ce que nous aurons en général deux phases, soit des grains avec pores et des grains sans pores, soit des grains monodomaines et des grains polydomaines. Donc pour avoir une précision de $\pm$ 13 % pour chaque phase, il faudra, en admettant qu'il y a autant de grains de chaque phase, mesurer au moins 200 grains. La précision pour l'ensemble des phases sera alors de $\simeq 9$ %. En pratique, nous avons doublé le nombre des grains à mesurer pour compenser les hétérogénéités locales pouvant exister.

7. — Test d'homogénéité des échantillons mesurés

Il peut arriver que, par suite d'un traitement thermo-chimique particulier, les grains deviennent hétérogènes au sens statistique du terme, c'est-à-dire qu'ils n'appartiennent plus à la même population parente. Pour juger de l'hétérogénéité d'une structure cristalline nous comparerons deux micrographies, l'une d'une région à gros grains, l'autre d'une région à petits grains, de moyennes respectives $\bar{\bar{z}}_1$ et $\bar{\bar{z}}_2$ et d'écart type σ_1, σ_2. Si les échantillons (1) et (2) sont tirés d'une même population parente, l'écart type de l'ensemble des effectifs des échantillons (1) et (2) devient

$$\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2}};$$

N_1 et N_2 étant les tailles respectives des échantillons. L'écart réduit des moyennes est

$$\frac{\bar{\bar{z}}_1 - \bar{\bar{z}}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2}}} = t\,.$$

Tant que la probabilité de la variable réduite t est inférieure à 0,99, $t < 2{,}6$, nous conclurons que l'hypothèse est nulle et que, au seuil de vraisemblance de 0,99, l'échantillon est homogène.

Pour tester l'homogénéité d'un ferrite de nickel, nous avons pris, à des endroits différents d'une même préparation, 8 microphotographies groupant 493,8 grains. La courbe (1), fig. 3 est relative aux 493,8 grains; les courbes (1) et (2), fig. 6 correspondent chacune à deux microphotographies seulement, groupant les plus petits grains pour la courbe (1) et les plus gros grains pour la courbe (2).

Contrôle de l'homogénéité :

$$N_1 = 144{,}4\,,\ N_2 = 102{,}3\,,\ \bar{\bar{z}}_1 = 5{,}8\,,\ \bar{\bar{z}}_2 = 6{,}4\,,$$
$$\sigma_1 = 2{,}1\,,\ \sigma_2 = 2{,}2$$
$$\frac{6{,}4 - 5{,}8}{\sqrt{\frac{2{,}1^2}{144} + \frac{2{,}2^2}{102}}} = 2{,}1 < 2{,}6\,;$$

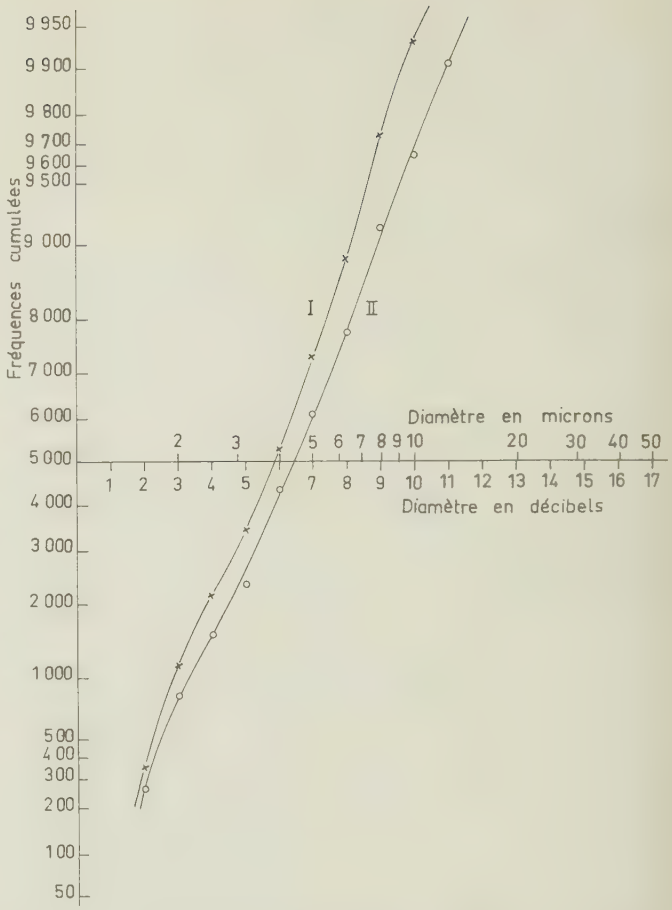


Fig. 6. — Courbes des fréquences cumulées d'un ferrite de Ni-Zn fritté 4 heures à 1 200 °C.

(1) Courbe relative aux deux microphotos ayant le plus grand nombre de grains :
$N_1 = 144{,}4$, $\bar{\bar{z}}_1 = 5{,}8$ db.

(2) Courbe relative aux deux microphotos ayant le plus petit nombre de grains :
$N_2 = 102{,}3$ $\bar{\bar{z}}_2 = 6{,}4$ db.

$\bar{\bar{z}}_1$ et $\bar{\bar{z}}_2$ sont bien à l'intérieur de l'intervalle de confiance à 0,99, l'échantillon est homogène.

8. — Résumé de la technique employée en métallographie quantitative plane

a) Polissage au diamant d'une section radiale du tore étudié.

b) Attaque chimique ou ionique pour révéler la structure granulaire.

c) Micrographie au grossissement de 2 000 ou de 500 s'il y a moins de 40 grains sur la partie utile de chaque microphotographie. On prend autant de microphotographies (à des endroits différents) qu'il est nécessaire pour avoir $\simeq 400$ grains. Les microphotographies sont ensuite agrandies deux fois pour faciliter les mesures sur les grains.

d) La région étudiée de la microphotographie est délimitée par une circonférence de 15,97 cm, soit une aire de 200 cm^2.

e) L'aire de chaque grain est comparée à celle d'une série de cercles (fig. 5), dont les diamètres sont en progression géométrique et correspondent aux limites de classe. L'intervalle de classe est de 1 décibel. *Tous* les grains à l'intérieur du cercle sont comptés pour 1. Les grains coupés par la circonférence sont comptés avec un poids égal au rapport

$$\frac{\text{aire de la partie du grain à l'intérieur du cercle}}{\text{aire totale du grain}}$$

f) Calcul des fréquences cumulées : α) pour l'ensemble des grains de l'échantillon, β) pour chaque « phase » séparément (grains avec pores, sans pores, monodomaines ou polydomaines).

g) Les courbes de fréquences cumulées, en fonction du diamètre des grains, sont tracées sur un papier de probabilité log-normal. La fréquence cumulée f_c correspondant à chaque limite supérieure de classe est portée sur l'échelle de probabilité totale à la valeur $\frac{N \cdot f_c}{N+1}$, N étant le nombre de grains mesurés.

En abscisse, l'échelle logarithmique correspond au diamètre des grains en microns. Les limites de classe sont équidistantes. Nous donnons (fig. 3) un exemple d'établissement de la courbe de fréquences cumulées d'un ferrite. La courbe (1) est relative à l'ensemble des grains sans distinction des phases. Les courbes (1) et (2) de la fig. 7 correspondent respectivement aux grains sans pores et avec pores du même ensemble de grains. Ces courbes nous servirons de base pour le calcul du spectre de fréquence dans l'espace, et la détermination du diamètre critique au-delà duquel il y a des pores à l'intérieur des cristaux.

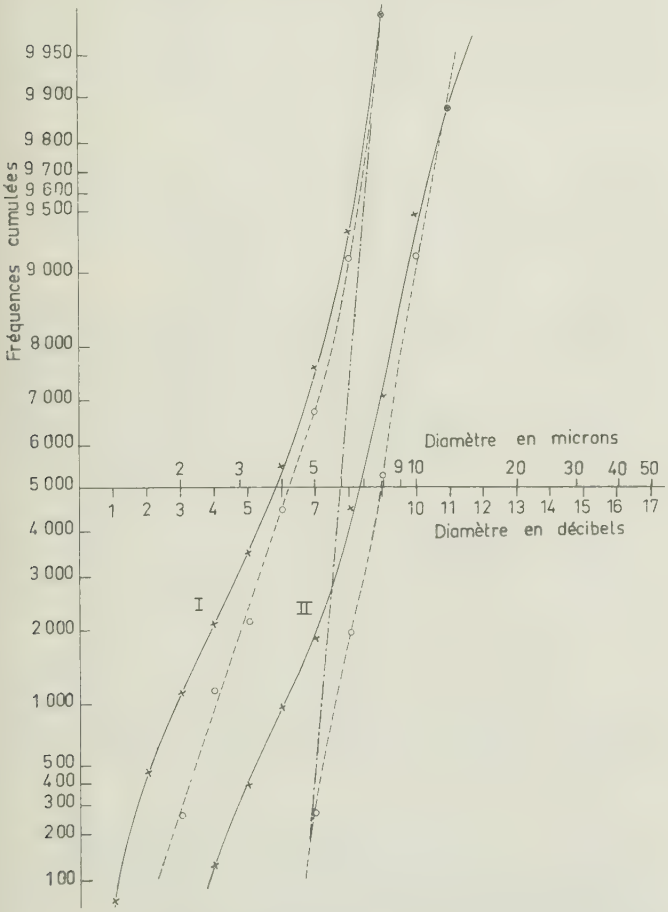


Fig. 7. — Courbes des fréquences cumulées d'un ferrite de Ni-Zn fritté 4 heures à 1 200 °C.
Détermination du diamètre critique d'apparition des cristaux avec pores :
$z_{scp} = 7{,}7$ db,
$d_{scp} = 6$ microns.
—x— (1) grains sans pores
---o--- (1) cristaux sans pores
—x— (2) grains avec pores
---o--- (2) cristaux avec pores

D. — Métallographie quantitative à trois dimensions

1. — Forme des cristaux dans un agrégat polycristallin

Dans un agrégat polycristallin, les cristaux sont orientés au hasard et la croissance de chaque cristal est limitée par celle de ses voisins. L'agrégat est alors constitué par un assemblage *compact* de cristaux dont la forme géométrique n'a, en général, aucun rapport avec leur système cristallin. En effet, l'énergie interfaciale cristal-cristal ne dépend que faiblement de l'orientation cristallographique relative des cristaux adjacents.

Il apparaît immédiatement, que pour être en équilibre, un agrégat polycristallin doit remplir les conditions suivantes :

a) les tensions superficielles aux joints des cristaux doivent être égales,

b) l'aire totale des joints entre les cristaux doit être minimum (*),

c) l'assemblage des cristaux doit être compact.

Pour satisfaire aux conditions d'égalité des tensions superficielles, il faut :

α) qu'une arête soit commune à trois faces et à trois cristaux,

β) que l'angle entre les faces soit de 120°,

γ) que quatre cristaux, quatre arêtes et six faces se rencontrent en un point commun,

δ) que l'angle entre les quatre arêtes formant la jonction tétraédrique de quatre cristaux soit de 2 Arc $\cos \frac{1}{\sqrt{3}} = 109°29'16''$.

L'aire totale des joints des cristaux est minimum quand les faces sont planes, ou comme Mc Lean [13] l'a fait remarquer, quand elles ont des courbures éga-

* En fait, le minimum absolu ne serait atteint que pour le monocristal.

les et opposées dans des directions orthogonales. Ce dernier cas ne donne pas un minimum absolu (*), mais donne un minimum relatif pour de petits déplacements des joints.

L'assemblage compact est réalisé quand les cristaux sont en contact, en tout point de leurs faces, avec leurs voisins.

La détermination de la forme moyenne des cristaux revient à trouver un polyèdre permettant de réaliser un agrégat répondant aux conditions ci-dessus. Ce problème dépasse largement le cadre des structures cristallines et intéresse tout ensemble de polyèdres remplissant un espace donné dont les faces sont soumises aux forces de tension superficielle, tels que : mousse, cellules végétales ou animales.

Pour déterminer le nombre de faces du polyèdre recherché, il faut remarquer que l'angle solide à chaque sommet ω doit être égal à π, puisque 4 cristaux se rencontrent en un point d'où ne peuvent partir que 4 arêtes. Braun [2] a calculé l'angle solide au sommet ω de divers polyèdres réguliers. Il a trouvé, par interpolation, que le polyèdre fictif qui satisfait aux conditions d'équilibre ci-dessus, $\omega = \pi$, doit avoir 13,5 faces.

D'autre part, à partir de la relation d'Euler, on trouve que le nombre moyen $\bar{n}$ de côtés par face est de 5,14 (v. annexe A).

Le polyèdre fictif satisfaisant aux conditions topologiques d'équilibre des tensions et de minimum d'énergie interfaciale doit donc avoir 13,5 faces possédant chacune 5,14 côtés. Seuls le tétrakaïdécaèdre et le dodécaèdre pentagonal permettent d'approcher la solution du problème.

L'octaèdre tronqué ou tétrakaïdécaèdre (14 faces, dont 6 carrées et 8 hexagonales), fig. 8, permet de remplir complétement l'espace. Mais les angles entre les arêtes (90° et 120°) ne correspondent pas aux conditions d'équilibre des tensions (109°29′). Toutefois, en cintrant légèrement les arêtes et en introduisant une légère double courbure des faces hexagonales, il

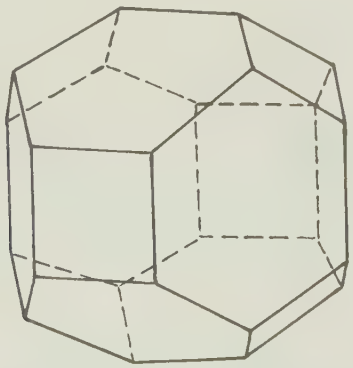


Fig. 8. — Tétrakaïdécaèdre,
14 faces dont 6 carrées et 8 hexagonales.

* En fait, le minimum absolu ne serait atteint que pour le monocristal.

est possible de faire en sorte que les arêtes concourant en un même sommet fassent entre elles un angle de 109°29′ [12]. Un ensemble de polyèdres ou cristaux de cette forme sera parfaitement stable si toutes les tensions aux joints des grains sont rigoureusement les mêmes.

Le dodécaèdre pentagonal (12 faces pentagonales), fig. 9, se rapproche le plus des conditions d'équilibre des tensions. Les arêtes font un angle de 108°, de telle sorte qu'un très faible cintrage des arêtes permet de réaliser les conditions d'équilibre de tension. Mais le dodécaèdre pentagonal ne permet pas de réaliser un assemblage compact.

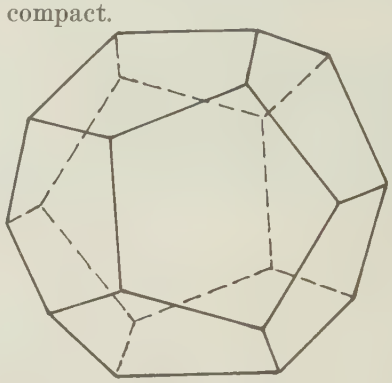


Fig. 9. — Dodécaèdre pentagonal — 12 faces pentagonales.

2. — Recherche expérimentale de la forme des cristaux

William et Smith [23] ont trouvé, par stéréoradiographie d'un alliage (Al-Sn), que 96 % des sommets sont bien le point de rencontre de quatre arêtes. Ce qui confirme la loi d'équilibre des tensions dans les agrégats polycristallins. Ils ont d'autre part montré que le nombre des faces par cristal varie de 6 à 23.

Nous avons regroupé dans le tableau 2 divers résultats concernant le nombre des faces par polyèdre et le nombre d'arêtes par face. Ces valeurs ont été obtenues aussi bien sur des alliages que sur des mousses ou des cellules végétales.

Le nombre moyen de faces par cristal varie de 12,5 à 14,5. Ces valeurs sont en bon accord avec le nombre de faces du polyèdre fictif ($n = 13{,}5$) et celui du dodécaèdre pentagonal ($n = 12$) et du tétrakaïdécaèdre ($n = 14$).

Le nombre d'arêtes par face le plus fréquent est 5 quel que soit le matériau étudié. Si l'on considère le nombre moyen d'arêtes par face, on retrouve, avec une bonne approximation, la valeur $n = 5{,}143$ du polyèdre fictif.

L'expérience montre donc que, si le tétrakaïdécaèdre d'aire minimale de Kelvin est théoriquement stable, sa fréquence de formation dans les agrégats est faible. Par contre, le dodécaèdre pentagonal semble, du point de vue du nombre de côtés par face, être le polyèdre dont la formation est la plus probable,

Tableau 2

	Desch [4]	Matzke [14]	Matzke [14]	Williams et Smith [23]	Desch [4]
Matériau étudié	Mousse	Mousse	Cellules végétales	Cristaux de Al-Sn	Cristaux de laiton
Nombre moyen de faces par grain	13			12,5	14,5
Nombre le plus fréquent d'arêtes par face	5			5	5
Nombre moyen d'arêtes de chaque face .	5,14	5,14	5,12	5,02	5,14

bien qu'il ne permette pas, théoriquement, de réaliser un système compact.

Nous pensons d'ailleurs, comme Williams et Smith, que l'élément de structure n'est pas tellement une forme particulière de polyèdre, mais plutôt la jonction tétraèdrique. Etant donné que cet élément structural n'est pas utilisable pour la transformation « plan → espace », nous prendrons le dodécaèdre pentagonal pour représenter la forme moyenne des cristaux.

3. — Forme et spectre de fréquence des grains dans un plan pour des cristaux de même diamètre et de même forme

Les cristaux coupés par un plan délimitent des polygones (ou grains) dont le nombre de côtés dépend du polyèdre, de son orientation et de la distance de son centre au plan de section. La courbe en trait plein de la fig. 10 représente, pour un ferrite de Ni-Zn, la fréquence des grains en fonction de leur nombre de côtés. Les deux autres courbes de la même figure ont été obtenues expérimentalement par Hull et Houk [11], à l'aide de modèles rigides, pour le tétrakaïdécaèdre et le dodécaèdre pentagonal. La courbe correspondant au dodécaèdre est la plus proche de celle du ferrite. Notre choix du dodécaèdre comme modèle de la forme des cristaux est donc valable.

Sur la section d'un agrégat de *cristaux identiques* de diamètre d_3 (diamètre d'une sphère de même volume que le polyèdre), les diamètres de grains d_2 (diamètre du cercle de même surface que le polygone) se répartissent en fonction de d_2/d_3 avec une fréquence qui dépend du polyèdre représentant la forme du cristal. La connaissance de la fonction de répartition des diamètres de grains est indispensable pour la transformation du spectre de fréquence des diamètres de grains, en spectre de fréquence des diamètres de cristaux.

Hull et Houk [11] ont déterminé expérimentalement, à l'aide de modèles en fils, le spectre de fréquence, dans un plan, en fonction du rapport $d_2/d_{2\max}$, $d_{2\max}$ étant le plus grand diamètre de polygone observé. Nous avons tracé sur la fig. 11, le spectre de fré-

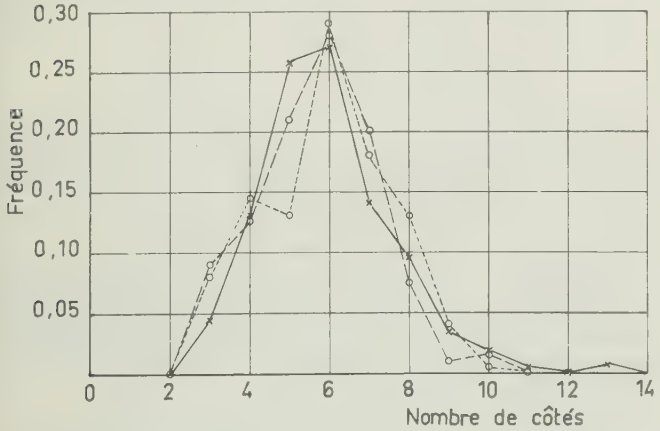


Fig. 10. — Fréquence des polygones ou grains en fonction de leur nombre de côtés.
———— Cristaux de ferrite.
— — — — — Dodécaèdre pentagonal.
- - - - - - - - Tétrakaïdécaèdre.

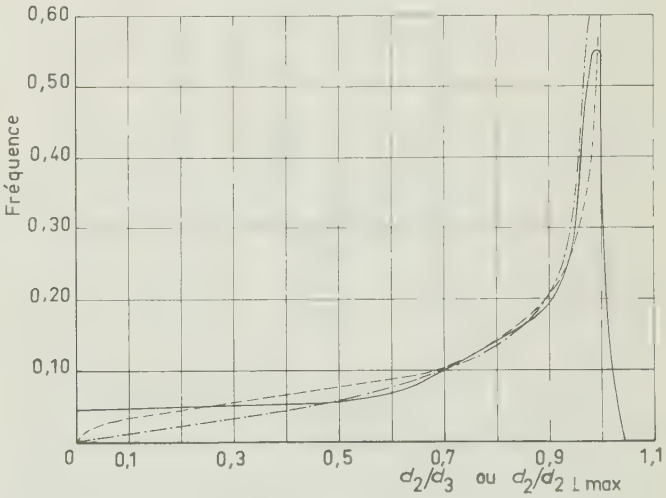


Fig. 11. — Spectre de fréquence des diamètres de grains.
———— pour le dodécaèdre, en fonction de d_2/d_3,
— · — · — · — pour la sphère, en fonction de d_2/d_3,
— — — — — pour la forme statistique des grains de Scheil, en fonction de $d_2/d_{2\perp\max}$.

quence des diamètres de grains ou polygones dans un plan pour le dodécaèdre pentagonal $f(d_2/d_3)$ (en trait plein) et pour la sphère $g(d_2/d_3)$ (en trait mixte) en fonction de (d_2/d_3) au lieu de $d_2/d_{2\max.}$ Alors que pour la sphère $g\,(d_2/d_3) \to 0$ quand $d_2/d_3 \to 0$, pour le dodécaèdre pentagonal $f(d_2/d_3)$ tend vers une valeur limite $\neq 0$ quand $(d_2/d_3) \to 0$. Il faut, en effet, remarquer que, pour les polyèdres ayant trois arêtes concourant en un sommet, les sections de petit diamètre d_2 seront des triangles, à l'exception de quelques orientations particulières du polyèdre par rapport au plan de section. Pour une orientation fixe, les dimensions des triangles sont proportionnelles à la distance h du plan au sommet du trièdre.

$$d_2 = kh$$

La fréquence des diamètres de grains compris entre $\left(d_2 - \frac{\Delta\, d_2}{2}\right)$ et $\left(d_2 + \frac{\Delta\, d_2}{2}\right)$ est proportionnelle au Δh correspondant :

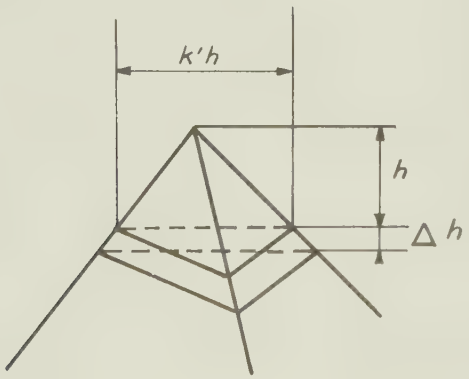
$$\text{Fréq.}\left(d_2 \pm \frac{\Delta\, d_2}{2}\right) \propto \Delta h$$

$$\Delta h = \frac{\Delta\, d_2}{k},$$

et comme

$$\text{Fréq.}\left(d_2 \pm \frac{\Delta\, d_2}{2}\right) \propto \frac{\Delta\, d_2}{k} = \text{C}^{\text{te}}$$

la courbe de fréquence pour les petites valeurs de d_2 est obtenue en faisant la somme de ces constantes pour différentes orientations. La fonction $f(d_2/d_3)$ tend vers une valeur limite et une pente nulle quand $(d_2/d_3) \to 0$.



La courbe relative au dodécaèdre pentagonal est proche de celle obtenue par Scheil et Wurst [19], fig. 11 (en trait discontinu), sur des cristaux de fer Armco, en effectuant une série de coupes planes successives et rapprochées. Cette courbe n'est pas tracée en fonction de d_2/d_3 mais en fonction de $d_2/d_{2\perp\max}$, $d_{2\perp\max}$ étant le diamètre maximum dans un plan pour une seule orientation inconnue, alors que $d_{2\max}$ de Hull et Houk correspond au diamètre maximum pour toutes les orientations. La similitude des deux courbes aurait été plus marquée s'il avait été possible de tracer la courbe de Scheil en fonction de d_2/d_3. En particulier, on aurait trouvé, comme pour le dodécaèdre pentagonal, des valeurs non nulles de $f(d_2/d_3)$ pour $d_2/d_3 > 1$.

4. — Transformation du spectre de fréquence des diamètres de grains en spectre de fréquence des diamètres de cristaux

Scheil [18] a traité le problème dans le cas de cristaux sphériques, avec des intervalles de classe en progression arithmétique. Or, avec des intervalles de classe en progression arithmétique, la transformation « plan → espace » devient imprécise quand le diamètre des cristaux diminue. D'autre part, les calculs numériques sont beaucoup trop longs pour être employés dans une étude systématique; de fait, il n'existe, à notre connaissance, aucune étude de structure granulaire basée sur le diamètre spatial des cristaux. Enfin, l'hypothèse de la sphère est trop éloignée de la réalité.

Pour remédier à ces différents défauts, nous allons traiter le problème de la transformation « plan → espace » pour le *dodécaèdre pentagonal* avec des intervalles de classe en *progression géométrique*. Cette méthode sera la seule employée dans ce travail. Nous aurons le grand avantage de pouvoir remplacer les calculs numériques par des calculs graphiques, donc de remplacer une méthode pratiquement inemployable par une méthode d'emploi commode et rapide. De plus, la précision de la transformation est indépendante du diamètre des cristaux et l'hypothèse sur leur forme est très proche de la réalité.

Si l'on suppose que l'agrégat est composé de cristaux de même diamètre $d_3 = b^{z_3} =$ antilog $(z_3/10)$ (§ II.C.3), les cristaux coupés par un plan quelconque auront statistiquement leur centre compris entre deux plans parallèles au plan de coupe et distants de $d_3/2$ de ce plan. Le nombre N_2 de grains par unité de surface est

$$N_2 = N_3(z_3)\, b^{z_3}\,; \qquad b = 10^{\frac{1}{10}}$$

$N_3\,(z_3)$ étant le nombre de cristaux de diamètre b^{z_3} par unité de volume. Le nombre total de grains visibles sur une section micrographique est donc, non seulement proportionnel au nombre de cristaux par unité de volume, mais aussi à leur diamètre.

La fonction $f(d_2/d_3)$ a été définie au chapitre précédent comme la fréquence des diamètres de polygones (ou grains), observés sur la section d'un agrégat de dodécaèdres pentagonaux (ou cristaux), en fonction de (d_2/d_3). Posons

$$n = z_3 - z_2\,, \quad \text{il vient } d_2/d_3 = b^{-n}\,.$$

Le nombre de grains $N_2(k-1 < z_2 \leqslant k)$ dont le diamètre est compris entre b^{k-1} et b^k est obtenu par intégration entre $b^{-n=z_3-k+1}$ et $b^{-n=z_3-k}$, de la fonction $f(d_2/d_3)$ ou $f(b^{-n})$,

$$\underset{z_3=\text{Cte}}{N_2}(k-1<z_2\leqslant k)=N_3(z_3)\,b^{z_3}\int_{b^{-n}=z_3-k+1}^{b^{-n}=z_3-k} f(b^{-n})\,\mathrm{d}\,(b^{-n}) \tag{1}$$

Considérons maintenant un agrégat composé de cristaux appartenant à une même classe de valeur centrale $(\bar{z}_3)$ et de limites de classe $(p-1)$ et p. Nous obtenons

$$\sum_{z_3=p-1}^{z_3=p} N_2(k-1<z_2\leqslant k)= \int_{z_3=p-1}^{z_3=p} N_3(z_3)\,b^{z_3}\int_{b^{-n}=z_3-k+1}^{b^{-n}=z_3-k} f(b^{-n})\,\mathrm{d}\,(b^{-n})\,\mathrm{d}z\,. \tag{2}$$

Par suite de la répartition des cristaux en classes, nous ne connaissons que le nombre de cristaux $\bar{N}_3(\bar{z}_3)$ par classe de valeur centrale $(\bar{z}_3)$

$$\bar{N}_3(\bar{z}_3)=\int_{z_3=p-1}^{z_3=p} N_3(z_3)\,\mathrm{d}z\,. \tag{3}$$

auxquels nous attribuons un diamètre moyen $\bar{d}_3=b^{\bar{z}_3}$ égal à la valeur centrale $\bar{z}_3$ de la classe, $(p-1)$ et p étant les limites inférieure et supérieure de la classe considérée. L'équation (2) devient

$$\sum_{z_3=p-1}^{z_3=p} N_2(k-1<z_2\leqslant k)= \bar{N}_3(\bar{z}_3)\,b^{\bar{z}_3}\int_{z_3=p-1}^{z_3=p}\int_{b^{-n}=z_3-k+1}^{b^{-n}=z_3-k} f(b^{-n})\,\mathrm{d}\,(b^{-n})\,\mathrm{d}z\,. \tag{4}$$

Enfin, si nous considérons un agrégat composé de cristaux de différents diamètres compris entre 0 et $b^{z_{3\max}}$, nous devons sommer les expressions (4) relatives aux classes de cristaux comprises entre $z_3=k-2$ et $z_{3\max}$, car seules ces classes de cristaux peuvent donner des grains de diamètre $b^{k-1}<d_2\leqslant b^k$. Il vient

$$\sum_{z_3=k-2}^{z_{3\max}} N_2(k-1<z_2\leqslant k)= \sum_{z_3=k-2}^{z_{3\max}} \bar{N}_3(\bar{z}_3)\,b^{\bar{z}_3}\int_{z_3=p-1}^{z_3=p}\int_{b^{-n}=z_3-k+1}^{b^{-n}=z_3-k} f(b^{-n})\,\mathrm{d}\,(b^{-n})\,\mathrm{d}z\,. \tag{5}$$

Les valeurs numériques de la fonction

$$F(\bar{n})=\int_{z_3=p-1}^{z_3=p}\int_{b^{-n}=z_3-k+1}^{b^{-n}=z_3-k} f(b^{-n})\,\mathrm{d}\,(b^{-n})\,\mathrm{d}z\,. \tag{6}$$

$$\bar{n}=\bar{z}_3-\bar{z}_2\,,$$

$\bar{z}_3=$ valeur centrale de la classe $p-1, p$ de cristaux à l'intérieur de laquelle s'effectue l'intégration,

$\bar{z}_2=$ valeur centrale de la classe $k-1, k$ de grains à l'intérieur de laquelle s'effectue l'intégration,

ont été obtenues par double intégration graphique de la courbe des fréquences de diamètres de polygones relative au dodécaèdre pentagonal de la fig. 11. Les valeurs de $F(\bar{n})$ pour $(\bar{n})$ variant de -1 à $+14$ sont portées dans la deuxième ligne du tableau 3. En appelant $\bar{z}_2$ la valeur centrale de la classe $k-1, k$ des diamètres de grains dont on cherche la fréquence, l'équation (5) s'écrit

$$\underset{z_3=\bar{z}_2-1}{N_2}(\bar{z}_2)=\sum_{z_3=\bar{z}_2-1}^{z_{3\max}} \bar{N}_3(\bar{z}_3)\,b^{\bar{z}_3}F(\bar{n}=\bar{z}_3-\bar{z}_2)\,. \tag{7}$$

Le nombre de grains de tous diamètres N_2, par unité de surface, s'obtient en sommant l'expression (7) pour toutes les valeurs de $\bar{z}_2$, on obtient

$$N_2=\sum_{z_3=0}^{z_{3\max}} \bar{N}_3(\bar{z}_3)\,b^{\bar{z}_3} \tag{8}$$

La fréquence des diamètres de grains se déduit immédiatement des équations (7) et (8).

Pour faciliter les calculs, nous avons établi le tableau 3 des valeurs de $b^{\bar{z}_3}F(\bar{n})$ pour $-1\leqslant\bar{n}\leqslant 14$ et pour différentes valeurs de $\bar{z}_3$ correspondant à la valeur centrale des intervalles de classe. Les calculs de

$$\underset{z_3=\bar{z}_2-1}{N_2}(\bar{z}_2)$$

se présentent alors sous la forme d'un tableau. Le tableau 4 est relatif à la transformation d'un spectre de fréquence de diamètre de cristaux, à répartition logarithmo-normale d'écart type $\sigma=1{,}50$ db, en spectre de fréquence des diamètres de grains. Chaque colonne correspond à la même valeur de $(\bar{z}_2)$; les termes de chaque colonne sont obtenus en multipliant les effectifs par le coefficient $b^{\bar{z}_3}F(\bar{n})$ correspondant. La somme des termes de chaque colonne correspond à

$$\underset{z_3=\bar{z}_2-1}{N_2}(\bar{z}_2)$$

Connaissant les effectifs de chaque classe de grains, il est facile de calculer la fréquence.

Le problème qui nous intéresse ici est en réalité l'inverse de celui que nous venons de traiter. Il faut donc, connaissant le spectre de fréquence des diamètres de grains, calculer celui des diamètres de cristaux.

Dans le développement ci-dessous, nous négligeons la valeur de $F(\bar{n})$ pour $\bar{n}=-1$, ce qui est parfaitement justifié, puisque $F(\bar{n}=-1)=0{,}000\,6$; d'autre part nous ne considérons que les valeurs centrales des intervalles de classe. Dans ces conditions, les grains de la classe de plus grande valeur centrale $\bar{z}_{2\max}$ ne peuvent provenir que de la section, par le plan de polissage, de cristaux de même classe $\bar{z}_{2\max}=\bar{z}_{3\max}$. Les effectifs de la classe $\bar{z}_{3\max}$ se déduisent de l'équation (7) ;

$$\bar{N}_3(\bar{z}_{3\max})=\frac{\bar{N}_2(\bar{z}_{2\max})}{b^{\bar{z}_3=\bar{z}_{2\max}}F(\bar{n}=0)} \tag{9}$$

Connaissant $\bar{N}_3(\bar{z}_{3\max})$, nous pouvons calculer les effectifs de grains $\bar{N}_2(\bar{z}_{2\max}-1)$ provenant des cristaux de la classe $(\bar{z}_{3\max})$. La différence

$$\underset{\bar{z}_3=\bar{z}_{3\max}-1}{\bar{N}_2}(\bar{z}_{2\max}-1)-\bar{N}_3(\bar{z}_{3\max})\,b^{\bar{z}_{3\max}}F(\bar{n}=1)$$

TABLEAU 3. — *Coefficients $b^{\bar{z}_3} F(\bar{n})$ de transformation « plan → espace » pour des dodécaèdres pentagonaux*

$$\sum_{\bar{n}=15}^{\bar{n}=\infty} F(\bar{n}) = 0{,}0143 .$$

14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	—1	$\bar{n} = \bar{z}_3 - \bar{z}_2$	
,0037	,0047	,0060	,0076	,0097	,0124	,0157	,0201	,0261	,0325	,0439	,0628	,1122	,2483	,3793	,0006	$F(\bar{n})$	
																$d_3(\mu)$	$\bar{z}_3$
0,004	0,005	0,007	0,009	0,011	0,014	0,018	0,022	0,029	0,036	0,049	0,070	0,126	0,279	0,425	0,001	1,12	0,5
0,005	0,007	0,008	0,011	0,014	0,017	0,022	0,028	0,037	0,046	0,062	0,089	0,159	0,351	0,536	0,001	1,41	1,5
0,007	0,008	0,011	0,014	0,017	0,022	0,028	0,036	0,046	0,058	0,078	0,112	0,199	0,441	0,674	0,001	1,78	2,5
0,008	0,011	0,013	0,017	0,022	0,028	0,035	0,045	0,058	0,073	0,098	0,141	0,251	0,556	0,849	0,001	2,24	3,5
0,010	0,013	0,017	0,021	0,027	0,035	0,044	0,057	0,073	0,091	0,124	0,177	0,316	0,700	1,069	0,002	2,82	4,5
0,013	0,017	0,021	0,027	0,034	0,044	0,056	0,071	0,092	0,115	0,156	0,223	0,398	0,881	1,346	0,002	3,55	5,5
0,017	0,021	0,027	0,034	0,043	0,055	0,070	0,090	0,116	0,145	0,196	0,281	0,501	1,109	1,694	0,003	4,47	6,5
0,021	0,027	0,034	0,043	0,055	0,069	0,088	0,113	0,147	0,183	0,247	0,353	0,631	1,396	2,132	0,003	5,62	7,5
0,026	0,033	0,042	0,054	0,069	0,087	0,111	0,142	0,185	0,223	0,311	0,445	0,794	1,758	2,635	0,004	7,08	8,5
0,033	0,042	0,054	0,068	0,087	0,110	0,140	0,179	0,232	0,290	0,392	0,560	1,000	2,213	3,380	0,005	8,91	9,5
0,042	0,053	0,067	0,086	0,109	0,139	0,176	0,225	0,293	0,364	0,493	0,705	1,259	2,786	4,255	0,007	11,22	10,5
0,053	0,067	0,085	0,108	0,137	0,175	0,222	0,284	0,368	0,459	0,621	0,887	1,586	3,508	5,358	0,008	14,13	11,5
0,066	0,084	0,107	0,136	0,173	0,220	0,279	0,357	0,464	0,578	0,781	1,117	1,995	4,414	6,743	0,011	17,78	12,5
0,083	0,106	0,134	0,171	0,218	0,277	0,351	0,449	0,584	0,727	0,984	1,406	2,513	5,559	8,492	0,013	22,39	13,5
0,105	0,133	0,169	0,215	0,274	0,348	0,442	0,566	0,735	0,915	1,238	1,770	3,162	6,997	10,69	0,017	28,18	14,5
0,132	0,168	0,213	0,271	0,345	0,438	0,557	0,712	0,925	1,153	1,559	2,228	3,981	8,809	13,46	0,021	35,48	15,5
0,167	0,212	0,268	0,342	0,435	0,552	0,701	0,897	1,165	1,451	1,963	2,806	5,013	11,09	16,94	0,027	44,67	16,5
0,210	0,266	0,338	0,430	0,547	0,695	0,883	1,129	1,466	1,827	2,471	3,532	6,310	13,96	21,32	0,034	56,23	17,5
0,264	0,335	0,425	0,541	0,689	0,875	1,111	1,421	1,846	2,230	3,111	4,446	7,944	17,58	26,85	0,043	70,79	18,5
0,332	0,422	0,536	0,682	0,867	1,101	1,399	1,790	2,324	2,896	3,917	5,598	10,00	22,13	33,80	0,054	89,13	19,5

TABLEAU 4. — *Transformation des effectifs de cristaux à répartition logarithmo-normale théorique, en effectifs de grains dans un plan.* $\bar{z}_3 = 10$ db, $\sigma_3 = 1{,}5$ db.

4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	PLAN $\bar{z}_2$	
													EFFECTIFS	$\bar{z}_3$ ESPACE
1	1	2	2	3	4	5	6	9	16	35	54	0	4	15,5
9	12	15	19	25	31	42	60	108	238	363	1		34	14,5
52	66	85	110	137	186	266	475	1 051	1 605	2			189	13,5
191	245	318	396	535	765	1 367	3 024	4 619	8				685	12,5
458	593	740	1 001	1 430	2 557	5 655	8 637	13					1 612	11,5
725	901	1 221	1 746	3 117	6 898	10 535	17						2 476	10,5
718	971	1 387	2 476	5 479	8 369	12							2 476	9,5
501	717	1 280	2 834	4 248	6								1 612	8,5
242	432	956	1 460	2									685	7,5
95	210	320	1										189	6,5
30	46	0											34	5,5
4	0												4	4,5
3 027	4 194	6 323	10 045	14 976	18 816	17 882	12 219	5 799	1 866	400	55	0	effectifs dans un plan	

représente les effectifs de grains de la classe $(\bar{z}_{2_{max}} - 1)$ issus de la section de cristaux de même classe. L'équation (9) peut alors être appliquée à ces grains pour le calcul de $\bar{N}_3(\bar{z}_{3_{max}} - 1)$. De proche en proche, on calcule ainsi tous les effectifs de classe de cristaux;

$$\bar{N}_3(\bar{z}_{3_{max}} - q) = \frac{\bar{N}_2(\bar{z}_{2_{max}} - q) - \sum_{\bar{z}_{3_{max}}-q+1}^{\bar{z}_{3_{max}}} \bar{N}_3(\bar{z}_3)\, b^{\bar{z}_3} F(\bar{n} = \bar{z}_3 - \bar{z}_{2_{max}} + q)}{b^{(\bar{z}_{3_{max}} - q)} F(\bar{n} = 0)} \qquad (10)$$

Tableau 5. — *Transformation des effectifs de grains dans un plan, en effectifs de cristaux dans l'espace, pour un ferrite de Ni-Zn, recuit 4 heures à 1 200 °C dans l'oxygène pur.*

0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	$\bar{z}_2$ plan / $\bar{z}_3$ espace	
3,0	15,9	28,0	42,7	60,7	84,5	97,2	90,3	48,9	19,6	3,0	1,0	effectifs	
—0,02	—0,02	—0,03	—0,04	—0,05	—0,07	—0,08	—0,12	—0,16	—0,30	—0,65	1,0	0,187	11,5
—0,06	—0,08	—0,10	—0,12	—0,16	—0,20	—0,27	—0,39	—0,69	—1,54	2,35		0,552	10,5
—0,58	—0,73	—0,94	—1,22	—1,52	—2,06	—2,94	—5,25	—11,63	17,76			5,254	9,5
—1,53	—1,96	—2,56	—3,08	—4,30	—6,15	—10,97	—24,30	36,42				13,822	8,5
—3,19	—4,15	—5,17	—6,98	—9,97	—17,83	—39,44	60,24					28,255	7,5
—2,98	—3,72	—5,03	—7,21	—12,86	—28,48	43,50						25,679	6,5
—2,54	—3,44	—4,92	—8,74	—19,45	29,71							22,073	5,5
—1,44	—2,05	—3,66	—8,11	12,39								11,590	4,5
—1,19	—2,13	—4,71	7,20									8,480	3,5
—0,26	—0,57	0,88										1,306	2,5

Le tableau 5 montre la disposition pratique des calculs. Il correspond à la transformation des effectifs de grains (deuxième ligne) en effectifs de cristaux (avant dernière colonne) pour un ferrite de Ni-Zn recuit 4 heures à 1 200 °C dans l'oxygène pur. Les fig. 2 et 3 montrent respectivement les courbes de fréquences et de fréquences cumulées correspondantes. Les courbes (1) sont relatives aux diamètres de grains, les courbes (2) aux diamètres de cristaux. On voit que les diamètres de *cristaux* se répartissent suivant une loi logarithmo-normale d'écart type $\sigma_3 = 1{,}5$ db et de médiane 6,5 db ou 4,5 microns.

Il faut remarquer que la transformation (tableau 5) a été arrêtée à $\bar{z}_3 = 2{,}5$, le deuxième membre de l'équation (10) devenant négatif, pour $\bar{z}_3 < 2{,}5$, faute d'un nombre suffisant de petits grains. De plus, on devrait théoriquement rencontrer de très petits grains et pratiquement on n'en observe pas dans les classes de valeur centrale $\bar{z}_2 < \bar{z}_3 - 4\sigma_3$. Ces désaccords avec la théorie s'expliquent par suite de la présence, dans les agrégats de cristaux de ferrite, de pores partiellement localisés aux sommets des polyèdres (cristaux). Les très petits grains, qui devraient théoriquement provenir de la section des sommets par le plan de polissage, ne pourront être observés (fig. 12). En outre, même s'il n'y a pas de pores aux sommets, l'attaque chimique ou ionique agrandit les petits grains suivant le schéma de la fig. 13.

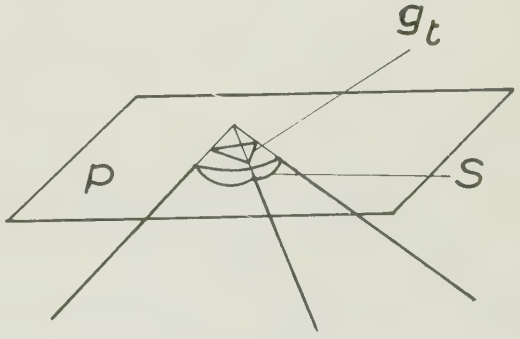


Fig. 12.
P = plan de polissage,
g_t = grain prévu dans le modèle théorique,
S = intersection du pore et du cristal.

Par suite de l'emploi d'unité logarithmique, la différence, exprimée en décibels, entre les médianes des diamètres de grains et de cristaux est, pour une même fonction de répartition des diamètres de cristaux, in-

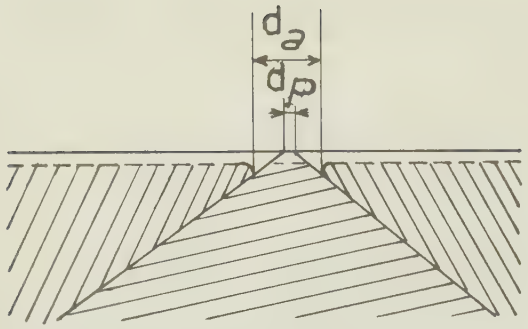


Fig. 13.
d_p = diamètre de grain après polissage,
d_a = diamètre de grain après attaque chimique ou ionique.

dépendante de la valeur de la médiane $\bar{z}_3$; l'écart quadratique moyen σ_3 en db des diamètres de cristaux étant supposé constant. En outre, plusieurs transformations numériques, effectuées sur différents ferrites de Ni-Zn, nous ont montré que les cristaux se répartissent toujours, exception faite des recristallisations anormales dues à la présence d'inclusions, et aux erreurs statistiques près, suivant une loi logarithmo-normale. Il est donc possible de remplacer la transformation numérique exposée ci-dessus par une transformation graphique. Nous avons calculé, pour différents écarts types σ_3, les fréquences cumulées des diamètres de grains pour une répartition logarithmo-normale théorique des diamètres de cristaux. Afin de se rapprocher des conditions expérimentales, le calcul des fréquences cumulées a été effectué sans tenir compte des effectifs de grains dont le diamètre est inférieur de $4\sigma_3$ à la médiane des diamètres de cristaux $\bar{z}_3$. La fig. 14 représente les courbes types correspondantes qui servent à la transformation graphique. Les courbes en trait plein correspondent aux valeurs calculées des fréquences cumulées des diamètres de grains. On superpose la courbe théorique qui convient le mieux à la courbe expérimentale et la droite de Henry correspondante (en trait discontinu) permet la détermination graphique de la médiane $\bar{z}_3$ et de l'écart quadratique moyen σ_3 des diamètres de cristaux.

L'emploi de ces courbes types doit être limité aux distributions logarithmo-normales; dans tous les autres cas, il est nécessaire de recourir à la transformation numérique. C'est le cas, par exemple, des ferrites contenant certaines inclusions, telles que SiO_2, et des ferrites préparés suivant la technique du double frittage avec broyage intermédiaire; ces ferrites étant, en général, hétérogènes (§ II. C.7).

Toutes ces transformations ont été faites avec un intervalle de classe de 1 db, alors qu'elles devraient, en toute rigueur, être effectuées avec un intervalle de classe infiniment petit. Nous avons recalculé, pour $\sigma_3 = 1{,}5$, les fréquences cumulées des diamètres de grains, en employant un intervalle de classe de 0,5 db; les valeurs sont marquées par des croix sur la fig. 14. On n'observe pas de différences notables entre ces valeurs et la courbe établie avec un intervalle de classe de 1 db.

5. — Détermination d'un diamètre critique

Nous considérons comme des « phases » distinctes : les *grains* sans pores, avec pores, monodomaines et polydomaines. Les courbes de fréquences cumulées (1) et (2), en trait plein, de la fig. 7 sont relatives aux *grains* sans et avec pores d'un ferrite de Ni-Zn. Les courbes en trait discontinu de la même figure représentent les fréquences cumulées des diamètres de cristaux, sans pores et avec pores, obtenues par transformation numérique des courbes (1) et (2), (§ II.D.4). Il faut toutefois signaler que cette transformation n'est pas rigoureusement exacte, car si un grain avec pores correspond nécessairement à un cristal avec pores, la réciproque n'est pas toujours vérifiée. Il s'en suit une légère erreur systématique que nous négligerons dans la suite du travail.

Ces courbes mettent en évidence que tous les gros cristaux ont des pores, alors que les petits en sont exempts. Nous pouvons donc déterminer un diamètre critique de cristal d_{3cp} au-dessus duquel on observe des pores à l'intérieur des cristaux.

Nous prenons comme diamètre critique d_{3cp}, la moyenne géométrique des diamètres d_3 du plus gros cristal sans pores et du plus petit cristal avec pores (au seuil de 99 %). La droite en trait mixte de la fig. 7, permet la détermination graphique du diamètre critique d_{3cp}. On remarque sur la fig. 7 qu'il n'est pas utile de faire la transformation « plan → espace » pour les grains sans pores; les deux courbes étant, en général, confondues vers les grands diamètres. La transformation « plan → espace » est par contre nécessaire pour les grains avec pores. Elle doit être numérique, car la fonction de répartition est inconnue.

Nous avons vérifié, sur différents ferrites, que les rapports (nombre de grains sans pores / nombre total de grains) et (nombre de cristaux sans pores / nombre total de cristaux) sont sensiblement les mêmes. On peut donc déterminer le diamètre critique directement sur la droite de Henry de l'ensemble des cristaux. Dans l'exemple traité, le rapport (nombre de grains sans pores / nombre total de grains) est de 0,84. A l'aide de ce rapport, on détermine le diamètre critique d_{3cp} sur la droite de Henry de la fig. 3, relative à l'ensemble des cristaux du même ferrite, en prenant l'abscisse de la fréquence cumulée correspondante (8 400). La première méthode avec transformation « grain → cristal » donne $d_{3cp} = 6$ microns, la deuxième méthode $d_{3cp} = 6{,}2$. La différence entre ces deux valeurs est faible et le gain de temps très appréciable puisque nous évitons une transformation numérique.

Nous avons traité le cas des cristaux avec et sans pores, mais la méthode peut aussi bien être appliquée aux cristaux mono et polydomaines.

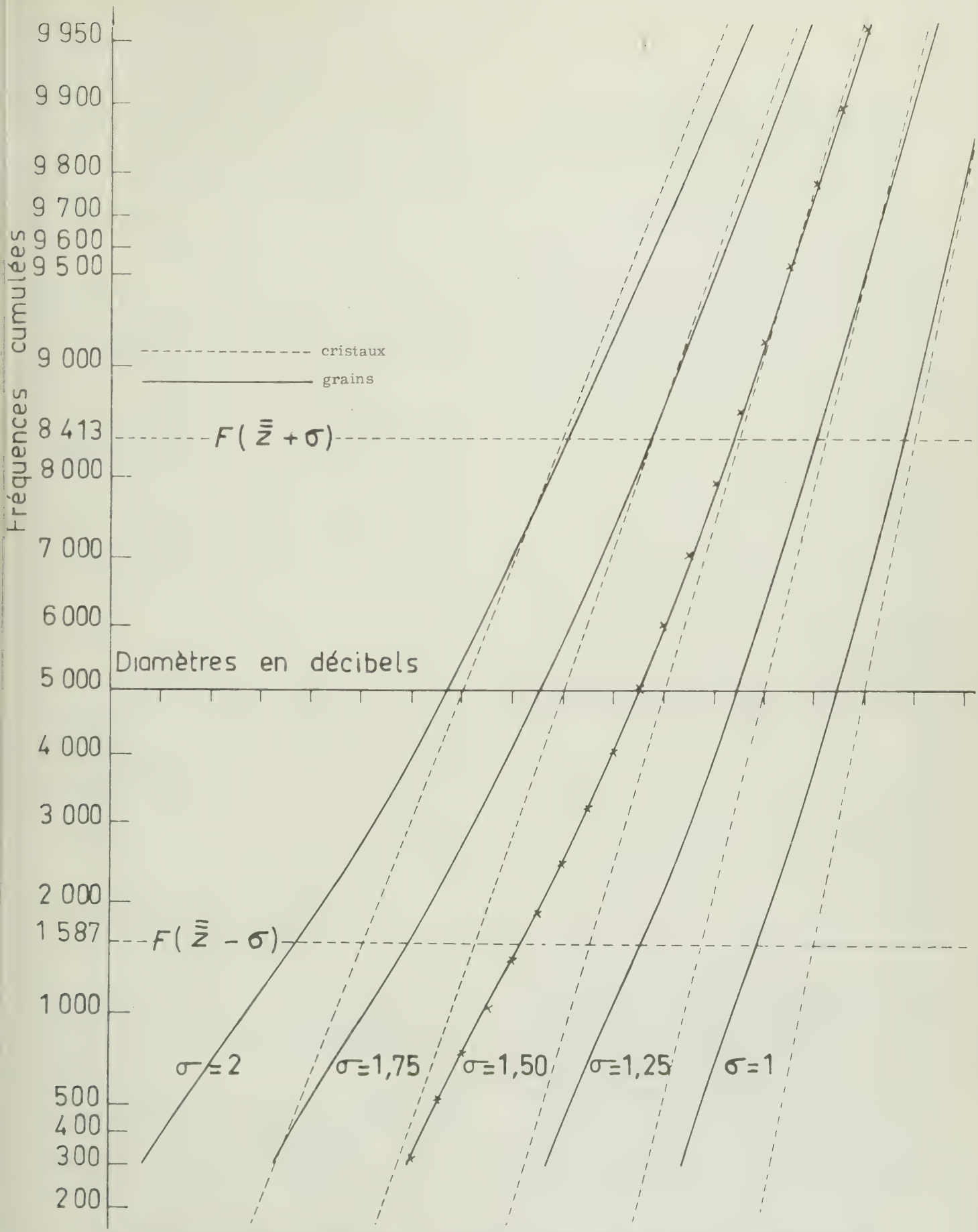


FIG. 14. — Courbes des fréquences cumulées des diamètres de grains pour une répartition logarithmo-normale des diamètres de cristaux et différentes valeurs de l'écart type σ_s. Le calcul des fréquences cumulées des diamètres de grains a été effectué sans tenir compte des effectifs de grains dont le diamètre est inférieur de $4\sigma_s$ à la médiane des diamètres de cristaux.

III. — VALEURS CARACTERISTIQUES D'UN AGREGAT POLYCRISTALLIN DE FERRITE

A. — Agrégat homogène

Nous avons montré, au chapitre précédent, que les diamètres de cristaux de ferrites se répartissent, à l'exception de quelques cas particuliers, suivant une loi logarithmo-normale. L'agrégat polycristallin sera donc assez bien défini par : la médiane $\bar{\bar{z}}_3$ en décibels ou $\bar{\bar{d}}_3$ en microns, l'écart quadratique moyen σ_3 en décibels et les diamètres critiques relatifs aux pores d_{3cp} et aux domaines magnétiques d_{3cd}. La répartition étant logarithmo-normale, la médiane $\bar{\bar{z}}_3$ est confondue avec le mode et la moyenne arithmétique des diamètres de cristaux exprimés en décibels.

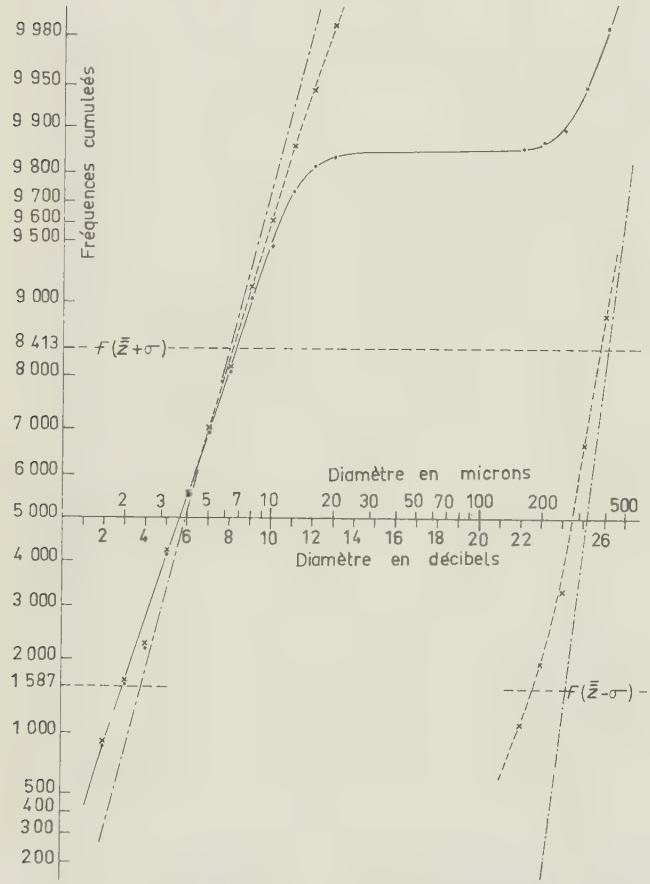


Fig. 15. — Ferrite de Mn-Zn + 0,1 % SiO_2 fritté 4 heures à 1 200 °C.

——— Fréquences cumulées de l'ensemble des *grains* (population des petits et des gros *grains*).
– – – – – – – – Fréquences cumulées de la population des petits ou des gros *grains* comptés séparément.
—·—·—·— Fréquences cumulées de la population des petits ou des gros *cristaux* comptés séparément.

Valeurs caractéristiques de l'agrégat polycristallin hétérogène.

Petits cristaux :
$\bar{\bar{d}}_3 = 3{,}8$ microns, $\sigma_3 = 2{,}2$ décibels.

Gros cristaux :
$\bar{\bar{d}}_3 = 330$ microns, $\sigma_3 = 1$ décibel
34,3 % en volume de gros cristaux.

B. — Agrégat hétérogène

Dans le cas d'une recristallisation anormale, due à la mise en solution d'inclusions (§ IV.C.4), on observe parfois, dans un même échantillon, deux populations différentes de cristaux, les uns de diamètres $1 < d_3 < 10$ microns, les autres de diamètres

$$100 < d_3 < 1\,000 \text{ microns.}$$

Or, dans chaque population de cristaux, la répartition des diamètres d_3 est à peu près logarithmo-normale (fig. 15). Nous pouvons donc définir un agrégat hétérogène par deux médianes $\bar{\bar{z}}_3$ ou $\bar{\bar{d}}_3$, deux écarts quadratiques moyens σ_3 et le rapport des volumes des deux populations de cristaux. Ce rapport des volumes est égal au rapport des surfaces des deux populations de grains correspondantes. Nous le déterminons, directement sur la microphotographie, par planimétrie de l'aire de chacune des populations de grains.

C. — Valeurs caractéristiques secondaires

L'étude des relations existant entre les propriétés physiques et la structure granulaire nécessite souvent la connaissance de diverses valeurs caractéristiques que l'on peut déduire des paramètres $\bar{\bar{z}}_3$ ou $\bar{\bar{d}}_3$, σ_3, d_{3cp} et d_{3cd}. Nous donnons ci-dessous les résultats du calcul des caractéristiques les plus utiles dans l'analyse des propriétés magnétiques et électriques des ferrites ; les détails de calcul étant renvoyés en annexe. Ces résultats supposent une répartition logarithmo-normale des diamètres de cristaux.

1. — Moyenne arithmétique (m_3) des diamètres de cristaux en microns (voir annexe B)

$$m_3 = b^{\bar{\bar{z}}_3 + \frac{\sigma_3^2 \ln b}{2}} = 10^{\left(\frac{\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}115\,\sigma_3^2}{10}\right)} \text{ en microns}$$

$$= \bar{\bar{z}}_3 + \frac{\sigma_3^2 \ln b}{2} = \bar{\bar{z}}_3 + 0{,}115\,\sigma_3^2 \quad \text{en décibels} \qquad (11)$$

2. — Diamètre $d_{3v\cdot max}$ ou $z_{3v\cdot max}$ des cristaux qui occupent le plus grand volume dans l'agrégat

$$\frac{\mathrm{d}\,(b^{3z_{3i}} \cdot y_{3i})}{\mathrm{d}\,(z_{3i})} = 0 \text{ et } y_{3i} \neq 0$$

(voir annexe C)

$$d_{3v.\,max} = b^{(\bar{\bar{z}}_3 + 3\sigma_3^2 \ln b)} = 10^{\left(\frac{\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}69\,\sigma_3^2}{10}\right)} \text{ en microns}$$

$$z_{3v.\,max} = \bar{\bar{z}} + 3\,\sigma_3^2 \ln b = \bar{\bar{z}}_3 + 0{,}69\,\sigma_3^2 \quad \text{en décibels} \qquad (12)$$

3. — Volume relatif de l'ensemble des cristaux de diamètre inférieur $\overset{z_{3cp}}{\underset{-\infty}{V}}$ ou supérieur $\overset{+\infty}{\underset{z_{3cp}}{V}}$ a un diamètre critique d_{3cp} ou d_{3cd}

(voir annexe D)

$$\overset{z_{3cp}}{\underset{-\infty}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t_{(z_{3cp})}} \exp -\frac{t^2}{2}\,dt$$

$$\overset{+\infty}{\underset{z_{3cp}}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{t_{(z_{3cp})}}^{+\infty} \exp -\frac{t^2}{2}\,dt$$

$$t = \frac{z_3 - (\bar{\bar{z}}_3 + 3\sigma_3^2 \ln b)}{\sigma_3} = \frac{z_3 - (\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}69\,\sigma_3^2)}{\sigma_3}$$

(variable réduite) (13)

4. — Longueur moyenne $\bar{\bar{l}}$ d'intersection d'une droite par les joints des cristaux d'un agrégat

(Voir annexe E)

$$\bar{\bar{l}} = \frac{1}{f_2}\sqrt{\frac{\pi}{6}}\, b^{\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{5}{2}\sigma_3^2 \ln b\right)}$$

Pour le dodécaèdre pentagonal $f_2 = 1{,}33$

$$\bar{\bar{l}} = 0{,}606 \times 10^{\left(\frac{\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}575\,\sigma_3^2}{10}\right)} \text{ en microns} \qquad (14)$$

5. — Aire totale S_j des joints de cristaux par unité de volume

(Voir annexe F)

$$S_j = \frac{3\,k'}{\pi} \cdot b^{-\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{5}{2}\sigma_3^2 \ln b\right)}$$

Pour le dodécaèdre pentagonal $\dfrac{3\,k'}{\pi} \simeq 3{,}29$

$$S_j = 3{,}29 \cdot 10^{-\left(\frac{\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}575\,\sigma_3^2}{10}\right)} \qquad (15)$$

Les calculs de ces différentes valeurs caractéristiques (§ III. C. 1, 2, 3, 4, 5) peuvent tous s'effectuer graphiquement sur un papier logarithmique de module 100. La méthode est rapide et suffisamment précise.

IV. — CROISSANCE DES CRISTAUX DANS LES FERRITES POLYCRISTALLINS

A. — Théorie de la croissance des cristaux

Dans un solide polycristallin parfaitement recuit, les forces intervenant dans la migration d'un joint de grain dépendent des variations ΔF de l'énergie libre de ce joint au cours de son déplacement.

La pression P, exercée normalement au joint, est toujours dirigée vers le centre de courbure de ce joint, ou, quand le joint possède deux rayons de courbure orthogonaux et de signes contraires, vers le centre du plus petit rayon.

$$P = \lambda\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right) = \frac{2\lambda}{\rho}.$$

ρ_1 et ρ_2 = rayons de courbure dans deux directions orthogonales. Ils sont comptés positivement quand le centre de courbure est à l'intérieur du cristal et négativement s'il est à l'extérieur du cristal. On considère le plus souvent le joint comme une calotte sphérique, dans ces conditions $\rho_1 = \rho_2 = \rho$.

λ = énergie libre du joint par unité de surface.

Soient a la distance correspondant au saut d'un atome (ou ion) d'un cristal sur son voisin et φ le diamètre de cet atome. La variation d'énergie libre du joint lors du saut d'un atome sur le cristal voisin est

$$\Delta F = \frac{2\lambda\varphi^2 \cdot a}{\rho}. \qquad (16)$$

Les deux principales théories de la migration des joints de cristaux sont :

a) la théorie des groupes de Mott qui suppose que n atomes d'un cristal « fondent » pour se « resolidifier » sur le cristal voisin, avec $n = \dfrac{Q}{L}$ (L = chaleur latente de fusion et Q = énergie d'activation observées) ; — cette théorie conduit, en général, à des valeurs trop élevées de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence —;

b) la théorie de l'atome isolé, dont les résultats serrent de plus près les valeurs expérimentales, et dans laquelle chaque atome « saute » isolément d'un cristal à l'autre.

Nous ne nous servirons dans ce qui suit que de la théorie de l'atome isolé.

L'estimation théorique de la vitesse de migration d'un joint a été faite par Cole, Feltham et Gilliam [3]. Chaque atome, allant d'un cristal à l'autre, déplace localement le joint d'une distance a. Si H est l'énergie d'activation d'autodiffusion au joint par ato-

me, l'énergie d'activation par atome pour la migration du joint sera de $H + \Delta F$ dans un sens et de $H - \Delta F$ dans l'autre. Les sauts atomiques s'effectuant dans les deux sens, nous aurons, pour expression de la vitesse v de migration du joint,

$$v = \nu a \left[\exp - \frac{(H - \Delta F)}{kT} - \exp - \frac{(H + \Delta F)}{kT} \right] :$$

k = constante de Boltzmann,
ν = fréquence des sauts atomiques d'un cristal à l'autre,
T = température absolue de recuit;

comme

$$\Delta F \ll kT$$

et, en exprimant l'énergie d'activation en calories par molécule,

$$v \simeq \frac{2 \nu a \Delta F}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right); \qquad (17)$$

Q = énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire par molécule,
R = constante des gaz parfaits.

En remplaçant ΔF par sa valeur en fonction du rayon de courbure ρ, équation (16), il vient

$$v \simeq \frac{4 \nu a^2 \varphi^2 \lambda}{\rho k T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (18)$$

L'établissement de la relation (18) appelle deux remarques.

a) On suppose que tous les « sauts » atomiques ou ioniques sont dirigés normalement au joint, alors que les « sauts » devraient se produire dans toutes les directions. On pourrait faire une correction en admettant un coefficient d'efficacité des « sauts » atomiques de $\left(\frac{1}{3}\right)$. Mais l'application de ce coefficient entraînerait des valeurs trop élevées de l'énergie moyenne des joints (§ IV. B. 4). Ceci nous conduit à supposer que les « sauts » peuvent être dirigés préférentiellement suivant la normale au joint; les liaisons dans l'interface devant être, vraisemblablement, très anisotropes.

b) Dans un joint de cristaux, les positions des deux réseaux les plus faciles à quitter ou à atteindre (arêtes des plans réticulaires incomplets), ne sont pas l'une en face de l'autre. En outre, les plans réticulaires parallèles au joint n'ont pas la même densité atomique dans les deux cristaux. La migration d'un joint est donc accompagnée d'une importante diffusion le long de ce joint, d'une part pour permettre aux atomes d'aller d'un site favorable d'un cristal à celui du cristal adjacent et, d'autre part, ainsi que Mc Lean [13] l'a fait remarquer, pour compenser l'excès *momentané* d'atomes provenant d'un plan de grande densité atomique et qui ne peuvent se condenser que sur des plans de faible densité. Or, la relation (18) ne fait pas apparaître le coefficient de diffusion intergranulaire. Cette relation ne doit donc être considérée que, comme une expression approchée de la vitesse de migration du joint.

Pour traiter le problème de la vitesse $\frac{\mathrm{d}\, d_3}{\mathrm{d}\, t} = 2v$ de croissance des cristaux, il faut exprimer ρ en fonction du diamètre d_3 et du nombre de faces n des cristaux.

Posons

$$f(n) = \frac{d_3}{2\rho}. \qquad (19)$$

La vitesse de croissance des cristaux devient

$$\frac{\mathrm{d}\, d_3}{\mathrm{d}\, t} = 2\, v = \frac{16 \nu a^2 \varphi^2 \lambda}{d_3 kT} f(n) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

et, par intégration,

$$d^2_{3\,(t_1)} - d^2_{3\,(t_0)} = \frac{32 \nu a^2 \varphi^2 \lambda}{kT} (t_1 - t_0)\, f(n) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (20)$$

$t_1 - t_0$ = temps de recuit isotherme,
$d_{3\,(t_0)}$ = diamètre du cristal au temps t_0,
$d_{3\,(t_1)}$ = diamètre du cristal au temps t_1.

La fonction $f(n)$ s'obtient à partir de considérations purement géométriques, le rayon de courbure étant imposé par les conditions d'équilibre des tensions le long des arêtes des cristaux (§ II. D. 1.). L'angle entre les faces communes à une même arête doit être, à la jonction, de 120°. Le polyèdre fictif de 13,5 faces a des faces planes et un volume fixe. Les cristaux de moins de 13,5 faces ont des faces convexes, leur volume diminue pendant le recuit. Ceux de plus de 13,5 faces ont leurs faces concaves et leur diamètre augmente (fig. 16).

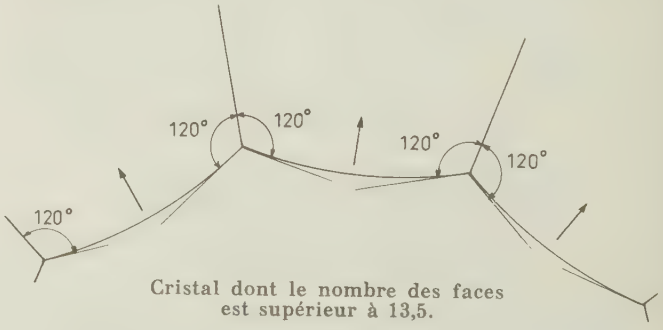


Fig. 16. — Coupe schématique d'un cristal, dont le nombre des faces est supérieur à 13,5. Les flèches indiquent la direction de déplacement du joint.

Pour passer de la croissance individuelle des cristaux à la croissance dans un agrégat polycristallin, Feltham [6] se base sur la similitude des distributions des formes et des diamètres de cristaux. Il traite alors la croissance des cristaux comme un problème statistique univariant, où la vitesse moyenne de crois-

sance des cristaux est la résultante de la vitesse de croissance individuelle contrôlée par la tension superficielle des joints.

Si on applique l'équation (20), non plus à un cristal de diamètre d_3, mais à la médiane $\bar{\bar{d}}_3$ (confondue avec la moyenne géométrique § III. A.) d'un agrégat polycristallin, la fonction $f(n)$ doit être remplacée par la fonction $g(d_{3_{max}}/\bar{\bar{d}}_3)$ de Feltham, $d_{3_{max}}$ étant le diamètre du plus gros cristal,

$$g\,(d_{3_{max}}/\bar{\bar{d}}_3) = \frac{\ln\,(d_{3_{max}}/\bar{\bar{d}}_3)}{d^2_{3_{max}}/\bar{\bar{d}}^2_3} \qquad (21)$$

Au seuil de vraisemblance de 99,8 %, on a pour expression de $d_{3_{max}}$, en fonction de l'écart quadratique moyen σ_3 et de $\bar{\bar{d}}_3$,

$$d_{3_{max}} \simeq b^{\bar{\bar{z}}_3 + 3\sigma_3}$$

d'où

$$g\,(d_{3_{max}}/\bar{\bar{d}}_3) \simeq \frac{3\,\sigma_3 \ln 10}{10\,b^{6\sigma_3}} = \frac{0{,}69\,\sigma_3}{b^{6\sigma_3}}$$

et en portant cette fonction dans l'équation (20), appliquée à la médiane $\bar{\bar{d}}_3$ des diamètres de cristaux, il vient

$$\bar{\bar{d}}^2_{3_{(t_1)}} - \bar{\bar{d}}^2_{3_{(t_0)}} = \frac{32\nu a^2 \varphi^2 \lambda}{kT} \cdot \frac{0{,}69\,\sigma_3}{b^{6\sigma_3}} (t_1 - t_0) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (22)$$

En prenant a égal à une distance interatomique $a = \varphi$, l'équation (22) s'écrit

$$\bar{\bar{d}}^2_{3_{(t_1)}} - \bar{\bar{d}}^2_{3_{(t_0)}} = \left[\frac{22\,\nu\,\sigma_3}{kT \cdot b^{6\sigma_3}} \varphi^4 \lambda\right] (t_1 - t_0) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

ou

$$\bar{\bar{d}}^2_{3_{(t_1)}} - \bar{\bar{d}}^2_{3_{(t_0)}} = \frac{K_0}{T} (t_1 - t_0) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \qquad (23)$$

ν = fréquence des « sauts » atomiques,
$b = \sqrt[10]{10}$ (§ II. C. 3),
R = constante des gaz parfaits,
λ = énergie libre du joint par cm^2,
φ = diamètre des atomes ou des ions,
Q = énergie d'activation d'autodiffusion au joint des cristaux.

B. — Lois de croissance des cristaux de ferrite de Mn-Zn et de Ni-Zn dans les agrégats polycristallins

1. — Conditions expérimentales

L'étude de la croissance des cristaux a été effectuée en fonction de la température θ et du temps t de frittage *isotherme*.

$1\,125\ °C \leqslant \theta \leqslant 1\,425\ °C \qquad 1\ h \leqslant t \leqslant 30$ heures.

Les principales investigations ont porté sur les deux compositions initiales suivantes (en molécules %) :

ferrite de Mn-Zn	52,5 Fe_2O_3	28,3 MnO	19,2 ZnO
ferrite de Ni-Zn	49,5 Fe_2O_3	15 NiO	35,5 ZnO

Ces ferrites sont préparés suivant les principes généraux de la métallurgie des poudres, à partir du mélange d'oxydes de base broyés en milieux aqueux, pendant 24 heures, dans un broyeur à boulets. Après séchage, la poudre obtenue est comprimée en forme de tore, sous une pression de 5 tonnes/cm^2. Le temps nécessaire pour atteindre la température de frittage isotherme est de 2 h 30 mn, et la durée du refroidissement est de $\simeq$ 15 heures. L'atmosphère de frittage est de l'azote à 1 % d'oxygène pour les ferrites de Mn-Zn, et de l'oxygène pur pour les ferrites de Ni-Zn, quelles que soient les conditions de traitement thermique.

Il faut remarquer que la première partie du frittage (mise en température), comporte une réaction chimique. Cette réaction est en général terminée avant d'atteindre la température de frittage isotherme. Nous pouvons donc considérer que nous étudions un phénomène de frittage et de croissance de cristaux à l'état pur.

2. — Variation de la médiane $\bar{\bar{d}}_3$ des diamètres de cristaux (moyenne logarithmique)

Dans ce qui suit, nous ne considérerons que les caractéristiques des *cristaux*, toutes les transformations « plan → espace » exposées au chapitre II étant effectuées. Des croissances anormales de cristaux étant parfois observées en surface du tore, les résul-

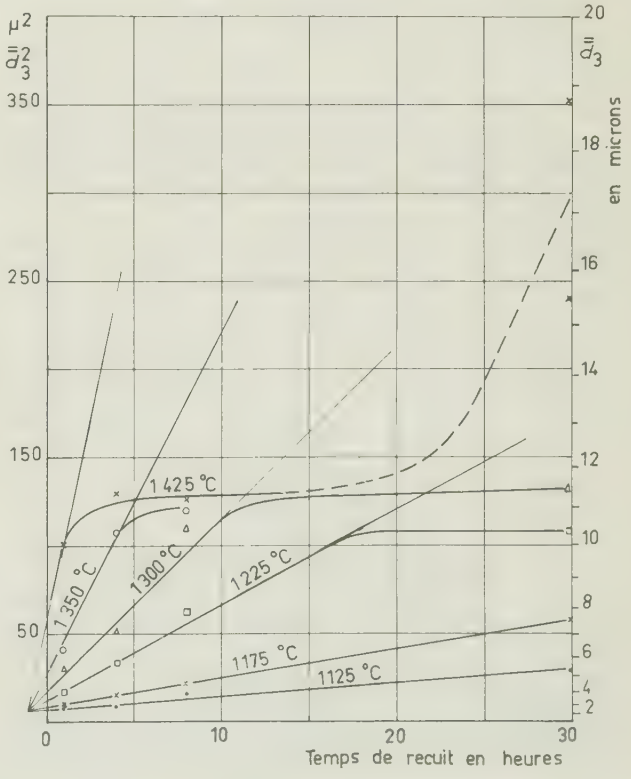


Fig. 17. — Ferrite de Mn-Zn — Carré de la médiane des diamètres de cristaux, pour différentes températures, en fonction du temps de recuit.

tats concernent uniquement le cœur de l'échantillon étudié.

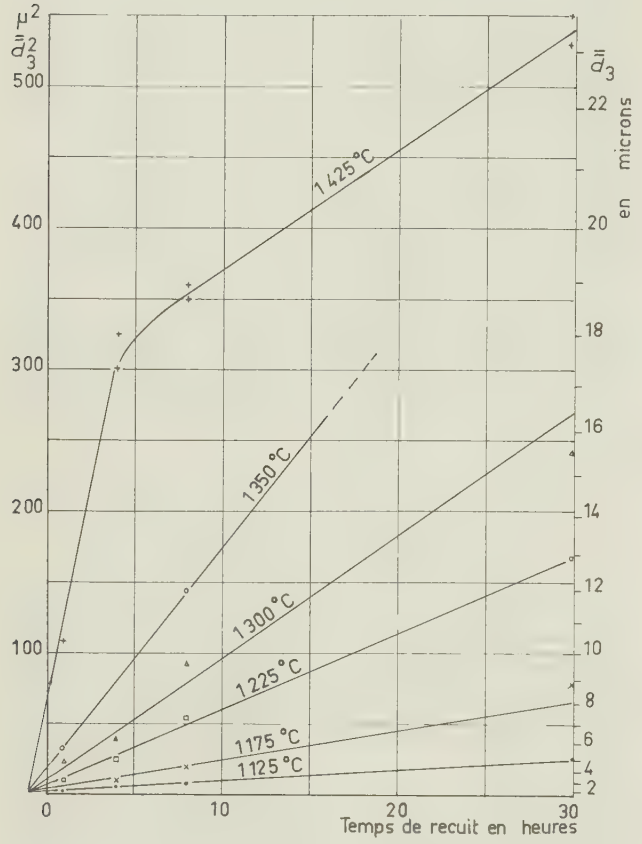


Fig. 18. — Ferrite de Ni-Zn — Premier lot d'oxydes. Carré de la médiane des diamètres de cristaux, pour différentes températures, en fonction du temps de recuit.

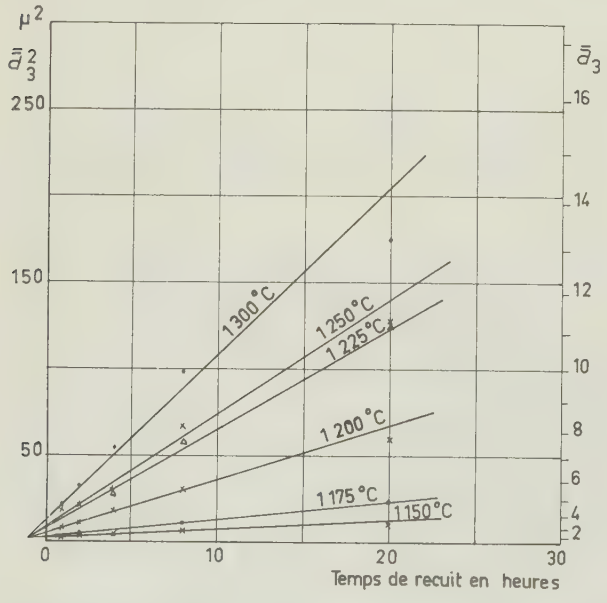


Fig. 19. — Ferrite de Ni-Zn — Deuxième lot d'oxydes. Carré de la médiane des diamètres de cristaux, pour différentes températures, en fonction du temps de recuit.

Les figures 17, 18 et 19 représentent la variation du carré de la médiane $\bar{d}_3^2$ des diamètres de cristaux en fonction du temps et pour différentes températures de frittage. La fig. 17 est relative au ferrite de Mn-Zn, et les fig. 18 et 19 au ferrite de Ni-Zn, les lots d'oxydes de base étant différents dans les deux études relatives au ferrite de Ni-Zn.

L'extrapolation des droites de croissance vers les petits diamètres de cristaux montre que ces droites convergent, pour un temps de recuit négatif de -1 heure et une valeur de la médiane $\bar{d}_3 = 2{,}5$ microns, pour les ferrites de Mn-Zn, et de $\bar{d}_3 = 1{,}5$ microns, pour les ferrites de Ni-Zn. Nous attribuons le temps de recuit négatif observé, au début du frittage qui s'effectue pendant la mise en température du four, les temps indiqués étant les temps de recuit isotherme.

Pour les agrégats dont $\bar{d}_3 \leqslant 10$ microns, les ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn suivent la même loi de croissance. L'identité des lois de croissance est bien mise en évidence sur la fig. 20 sur laquelle nous avons porté $\log\,[\bar{d}_{3(t)}^2 - \bar{d}_{3(-1)}^2]$ en fonction de $\dfrac{1}{T}$ pour un temps de recuit isotherme de 4 heures. $\bar{d}_{3(-1)}^2$ est le carré de la médiane au point de convergence des droites

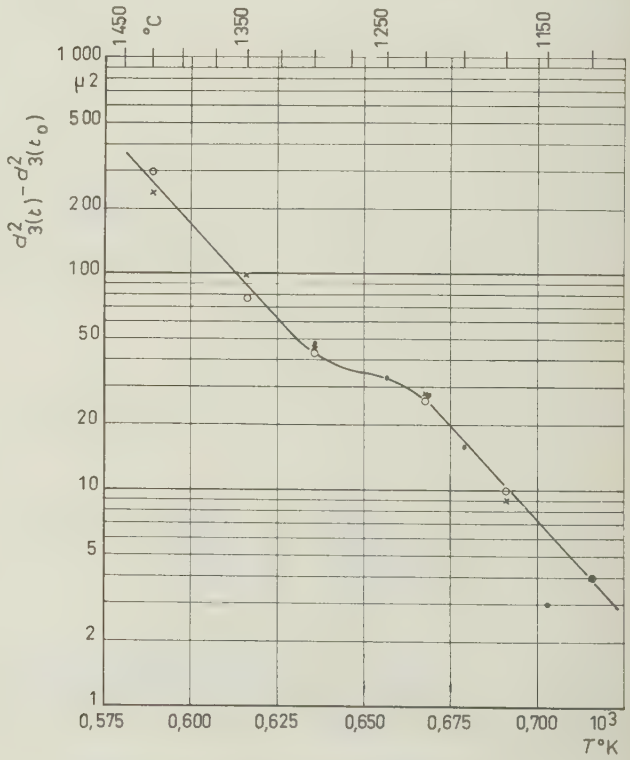


Fig. 20. — $\bar{d}_{3(t)}^2 - \bar{d}_{3(t_0)}^2$ en fonction de $\dfrac{1}{T\,°\mathrm{K}}$ pour un temps de recuit de 4 heures. La valeur à 1 425 °C du ferrite de Mn-Zn a été obtenue par extrapolation.
× × × Ferrite de Mn-Zn.
° ° ° Ferrite de Ni-Zn (premier lot d'oxydes).
· · · Ferrite de Ni-Zn (deuxième lot d'oxydes).

($t = -1$ heure). Cette courbe représente, à un coefficient numérique près, la variation de la tangente à l'origine des courbes des fig. 17, 18 et 19 en fonction de $\frac{1}{T}$. Pour le ferrite de Mn-Zn, la valeur à 1 425 °C est obtenue par extrapolation de la droite correspondante de la fig. 17, la croissance des cristaux de ferrite de Mn-Zn de diamètre $\bar{\bar{d}}_3 > 10$ microns étant freinée par les pores. Les valeurs relatives aux trois études (fig. 17, 18 et 19) se placent sur la même courbe, à l'exception d'un point à basse température.

La médiane $\bar{\bar{d}}_3$ des diamètres des cristaux, en fonction du temps et de la température, est bien représentée par l'équation (23) établie au paragraphe IV. A.,

$$\bar{\bar{d}}^2_{3(t_1)} - \bar{\bar{d}}^2_{3(t_0)} = \frac{K_0}{T}(t_1 - t_0)\exp -\frac{Q}{RT},$$

à condition de considérer deux valeurs de K_0 différentes au-dessus et au-dessous de 1 270 °C.

Les planches XI et XII montrent l'aspect micrographique des ferrites de Mn-Zn et Ni-Zn, recuits 4 et 30 heures à différentes températures. Une estimation du diamètre des grains à partir de ces micrographies conduirait à des résultats erronés, le nombre des grains étant insuffisant et le grossissement trop faible, principalement pour les échantillons recuits un temps court à basse température.

3. — Energie d'activation d'autodiffusion de l'oxygène aux joints

L'énergie d'activation d'autodiffusion aux joints, calculée à partir des valeurs expérimentales de $\bar{\bar{d}}^2_{3(t_1)} - \bar{\bar{d}}^2_{3(t_0)}$ est de 83 000 cal·mol^{-1}. Les calculs de (K_0/T) donnent :

$$K_0/T = 6{,}5 \text{ cm/s} \quad \text{pour} \quad \theta \geqslant 1\,290\ ^\circ\text{C},$$
$$K_0/T = 15{,}0 \text{ cm/s} \quad \text{pour} \quad \theta \leqslant 1\,240\ ^\circ\text{C}.$$

En prenant $t_0 = -3\,600$ secondes, et $\bar{\bar{d}}_{3(t_0)} = 2{,}5 \times 10^{-4}$ cm pour les ferrites de Mn-Zn, $\bar{\bar{d}}_{3(t_0)} = 1{,}5 \times 10^{-4}$ cm pour les ferrites de Ni-Zn, l'équation (23) permet de calculer les valeurs de $\bar{\bar{d}}_3$ en fonction du temps et de la température de frittage. La formule est valable pour $\bar{\bar{d}}_3 \leqslant 10$ microns en ce qui concerne les ferrites de Mn-Zn et $\bar{\bar{d}}_3 \leqslant 18$ microns pour les ferrites de Ni-Zn. Les valeurs de t_0 et $\bar{\bar{d}}_{3(t_0)}$ données ci-dessus, ne sont valables que pour le cycle thermique que nous avons utilisé.

La vitesse de croissance des cristaux formés de plusieurs ions doit dépendre de l'ion ayant le plus faible coefficient de diffusion intergranulaire. Or, on sait que, dans les ferrites à structure de spinelle, la diffusion des cations interstitiels est beaucoup plus rapide que celle des ions oxygène [22]. La diffusion des ions oxygène doit donc gouverner la vitesse de croissance des cristaux de ferrite. L'identité des valeurs expérimentales de K_0 et de Q pour les ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn, montre qu'il en est bien ainsi. La valeur de $Q = 83\,000$ cal·mol^{-1} doit donc être considérée comme l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire de l'ion oxygène entre 1 125 °C et 1 425 °C.

Il ressort de ces observations, que tous les ferrites à structure de spinelle doivent avoir sensiblement la même vitesse de croissance, quelle que soit leur composition; les variations de paramètre étant le plus souvent négligeables. Ceci suppose, naturellement, que les joints ne sont pas bloqués par des pores ou des inclusions. En fait, cette règle doit être qualitativement applicable à d'autres structures formées d'un réseau d'ions oxygène avec des cations en position interstitielle, à condition que la vitesse de diffusion des cations soit plus grande que celle des ions oxygène.

4. — Energie libre des joints

Nous avons vu, au paragraphe précédent, que nous devons considérer deux valeurs différentes de $\frac{K_0}{T}$ pour les températures de frittage inférieures à 1 240 °C et supérieures à 1 290 °C. D'autre part, on remarque que dans l'expression de $\frac{K_0}{T}$ (23)

$$\frac{K_0}{T} = \frac{22\,\nu\,\sigma_3}{kT \cdot b^{6\sigma_3}}\,\varphi^4\,\lambda$$

seule une variation de l'énergie de joint (λ) peut expliquer les deux valeurs de $\frac{K_0}{T}$; les variations des autres termes pouvant être considérées comme négligeables dans l'intervalle de température étudié.

L'absence de données expérimentales suffisantes, sur les chaleurs spécifiques des ferrites étudiés, ne nous permet pas de calculer la fréquence de vibration des ions ν et par suite, l'énergie de joint λ. Néanmoins, les deux valeurs de $\frac{K_0}{T}$ (§ IV.A.3) nous conduisent à considérer deux valeurs de l'énergie des joints de part et d'autre de la température de transition, l'une étant à peu près le double de l'autre;

$$\lambda_{\theta \leqslant 1240\,^\circ\text{C}} \simeq 2\,\lambda_{\theta \geqslant 1290\,^\circ\text{C}}.$$

5. — Energie des joints et pression partielle d'oxygène

La température de transition entre les deux valeurs de $\frac{K_0}{T}$ (ou de λ) est de $\simeq 1\,270$ °C. C'est la température à laquelle la pression partielle d'oxygène dans le four de frittage (1 atmosphère pour le ferrite de Ni-Zn et $\frac{1}{100}$ d'atmosphère pour le ferrite de Mn-Zn) équilibre la tension de dissociation du ferrite.

On voit sur la fig. 67 que si l'on remplace l'atmosphère à 1 % d'oxygène, qui équilibre la tension de dissociation du ferrite de Mn-Zn à $\simeq$ 1 270 °C, par une atmosphère à 0,5 % ou à 5 % d'oxygène, les températures d'équilibre seront respectivement de 1 235 °C et 1 360 °C. Donc, tout changement dans la pression partielle d'oxygène doit entraîner une variation de la température de transition entre les deux valeurs de l'énergie de joint (λ).

Nous avons repris l'étude de la croissance des cristaux de ferrite de Mn-Zn dans une atmosphère à 0,5 et à 5 % d'oxygène. La fig. 21 montre, que pour 0,5 % d'oxygène, la température de transition est bien de 1 235 °C et que pour 5 % elle est supérieure à 1 300 °C, comme l'examen du diagramme d'équilibre avec l'atmosphère (fig. 67) permettait de le prévoir. Les essais n'ont pas été poursuivis jusqu'à 1 360 °C, car l'influence des pores serait devenue prépondérante, les cristaux étant trop gros.

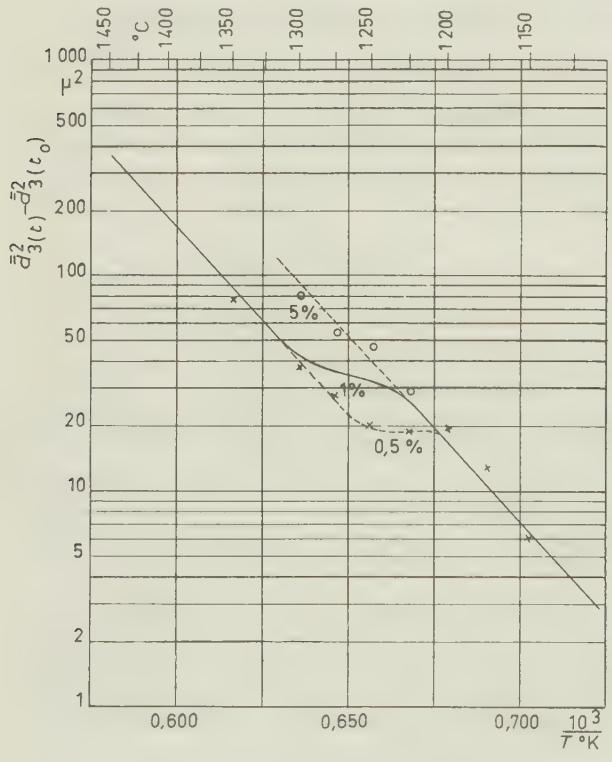


FIG. 21. — $\bar{d}^2_{3(t)} - \bar{d}^2_{3(t_0)}$ en fonction de $\frac{1}{T\ °K}$

pour un ferrite de Mn-Zn recuit 4 heures. Pour plus de clarté, les points correspondant à $O_2 = 1$ % n'ont pas été portés sur cette figure, ils se trouvent sur la fig. 20.

--o--o--o- Recuit dans $N_2 + 5$ % O_2.
——— Recuit dans $N_2 + 1$ % O_2.
--x--x--x- Recuit dans $N_2 + 0{,}5$ % O_2.

La vitesse de croissance des cristaux dépend linéairement de λ (équation 18). A température de recuit égale, la vitesse de croissance des cristaux double quand on remplace une atmosphère réductrice par une atmosphère oxydante

A pression partielle d'oxygène égale, la variation du diamètre des cristaux, en fonction de la température, présente un palier correspondant à la température d'équilibre du ferrite avec l'atmosphère (fig. 20). Cette propriété peut être utilisée pour avoir un faible coefficient de température de la croissance des cristaux.

La diminution de l'énergie du joint, au-dessus de la température à laquelle la pression partielle d'oxygène équilibre la tension de dissociation du ferrite, semble liée à l'apparition de lacunes ou de condensations de lacunes dues à la formation de défauts de Schottky par perte d'oxygène.

Deux modèles peuvent être proposés pour expliquer la variation du simple au double de l'énergie des joints au passage de la température d'équilibre.

1) L'énergie du joint peut être considérée comme la somme de deux énergies : l'une étant l'énergie élastique qui s'étend à quelques distances inter-ioniques dans les deux cristaux adjacents, l'autre, l'énergie de désordre ionique dans le centre du joint. La présence d'un certain nombre de lacunes * dans le centre du joint permet certainement un meilleur réarrangement des ions et une diminution de l'énergie de désordre du joint, d'où l'abaissement de l'énergie totale du joint au-dessus de la température d'équilibre.

2) L'énergie de joint que nous *mesurons* est, en réalité, la différence entre, l'énergie d'un élément de volume monocristallin, et l'énergie de ce même élément formé de deux ou plusieurs cristaux séparés par un ou plusieurs joints d'aire totale unité. Comme l'énergie du réseau cristallin augmente avec l'apparition des lacunes dans le cristal, l'énergie de joint « *mesurée* » diminue.

Sans préjuger du modèle à choisir pour expliquer la variation de l'énergie du joint λ, d'ailleurs les deux processus peuvent contribuer simultanément à cette variation de λ, il semble bien établi expérimentalement que le remplacement d'une atmosphère réductrice par une atmosphère oxydante, double l'énergie de joint déduite de la vitesse de croissance des cristaux.

C. — Influence des pores et des inclusions sur la croissance des cristaux

1. — Théorie commune aux pores et aux inclusions

La présence d'inclusions ou de pores aux joints des cristaux entraîne une diminution de l'énergie totale des joints. Les joints sont accrochés lors de leur déplacement et peuvent même être bloqués si les forces d'accrochage entre les joints et les pores (ou les inclusions) sont plus grandes que les forces de migration des joints des cristaux.

* Bien que le terme de « lacune » soit impropre dans le cas de joints de cristaux.

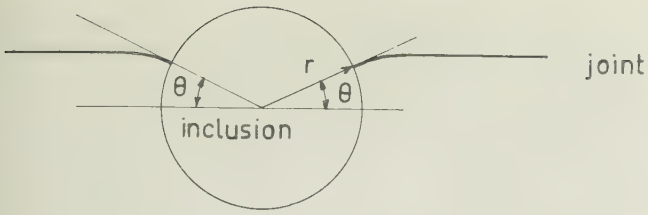


Fig. 22. — Accrochage d'un joint sur une inclusion ou un pore.

La force d'accrochage F, entre un pore ou une inclusion de rayon r (supposé sphérique) et le joint, est dirigée normalement au joint (fig. 22). Si l'on admet, pour simplifier, que l'énergie interfaciale (cristal-inclusion ou cristal-pore) est la même dans chacun des deux cristaux, le joint se raccorde, à l'inclusion ou au pore, normalement à leur interface et la force d'accrochage a pour expression

$$F = \pi r \lambda \sin 2\theta .$$

Elle passe par un maximum pour $\theta = 45°$

$$F_{max} = \pi \lambda r .$$

Nous avons vu (§ IV.A.) que la pression exercée normalement au joint est

$$P = \frac{2\lambda}{\rho}.$$

La croissance des cristaux s'arrêtera quand

$$n_2 F_{max} \geqslant P , \qquad (24)$$

n_2 étant le nombre de pores ou d'inclusions par unité de surface de joint.

Si au lieu d'un cristal, nous considérons un agrégat polycristallin, il faut exprimer ρ en fonction de la médiane $\bar{\bar{d}}_3$ et de l'écart quadratique moyen σ_3 (équation 21), dans ces conditions

$$P = \frac{4\lambda\, g\left(\frac{d_{3max}}{\bar{\bar{d}}_3}\right)}{\bar{\bar{d}}_3} = \frac{4\lambda\, 0{,}69\, \sigma_3}{\bar{\bar{d}}_3 \cdot b^{6\sigma_3}} . \qquad (25)$$

2. — Influence des pores

Le nombre de pores n_3 par unité de volume est fonction de la densité d et du rayon r des pores :

$$n_3 = \frac{3(d_x - d)}{4\pi r^3 \cdot d_x}; \qquad (26)$$

d_x étant la densité théorique calculée à partir des paramètres cristallins déterminés par diffraction X.

Dans les ferrites étudiés et dans un certain domaine de diamètre de cristaux, on peut admettre que tous les pores sont localisés aux joints. Dans ces conditions, le nombre de pores n_2 par unité de surface a pour expression

$$n_2 = \frac{3\, n_3}{2 \cdot S_j} = \frac{3 \times 3\, b^{(\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}575\, \sigma_3^2)}\, (d_x - d)}{2 \times 4 \times 3{,}29\, \pi\, r^3 \cdot d_x}; \qquad (27)$$

S_j étant l'aire totale des joints de cristaux par unité de volume, équation (15), et le facteur 3/2 tient compte du fait que beaucoup de pores sont localisés sur une arête ou à un sommet.

En explicitant n_2, F_{max} et P dans l'équation (24), il vient

$$\frac{\pi r \lambda\, b^{(\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}575\, \sigma_3^2)}\, (d_x - d)}{2{,}92\, \pi r^3 \cdot d_x} \geqslant \frac{4\lambda\, 0{,}69\, \sigma_3}{\bar{\bar{d}}_3 \cdot b^{6\sigma_3}},$$

d'où l'on tire le diamètre limite $\bar{\bar{d}}_{3\,lim}$ que peut atteindre la médiane $\bar{\bar{d}}_3$ d'un agrégat polycristallin :

$$\bar{\bar{d}}_{3\,lim} = \frac{2{,}84\, r}{b^{(3\sigma_3 + 0{,}29\, \sigma_3^2)}} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_3\, d_x}{(d_x - d)}} \cdot \quad * \qquad (28)$$

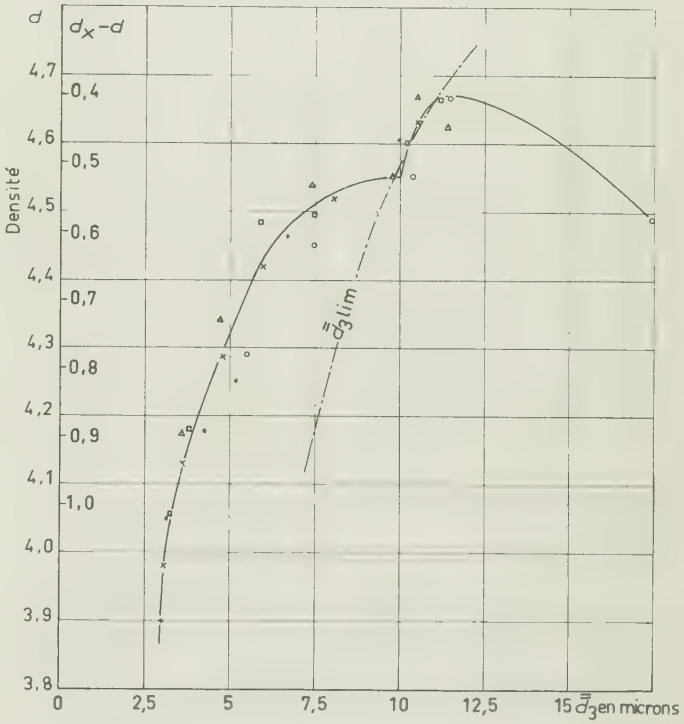


Fig. 23. — Ferrite de Mn-Zn — Densité en fonction de la médiane $\bar{\bar{d}}_3$ des diamètres de cristaux.

- ○ ○ ○ 30 heures de recuit.
- ▲ ▲ ▲ 8 heures » »
- ▫ ▫ ▫ 4 heures » »
- × × × 2 heures » »
- • • • 1 heure » »

Pour calculer le diamètre limite de croissance des cristaux de ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn, nous supposerons les valeurs moyennes de r et de σ_3 constantes, car, r varie peu dans l'intervalle de diamètre de cristaux qui nous intéresse, et σ_3 doit être pris égal à l'écart quadratique moyen limite $\sigma_{3\,lim}$ atteint par l'agrégat polycristallin quand la croissance de ses cristaux est bloquée par des pores ou des inclusions.

$*b = \sqrt[19]{10.}$

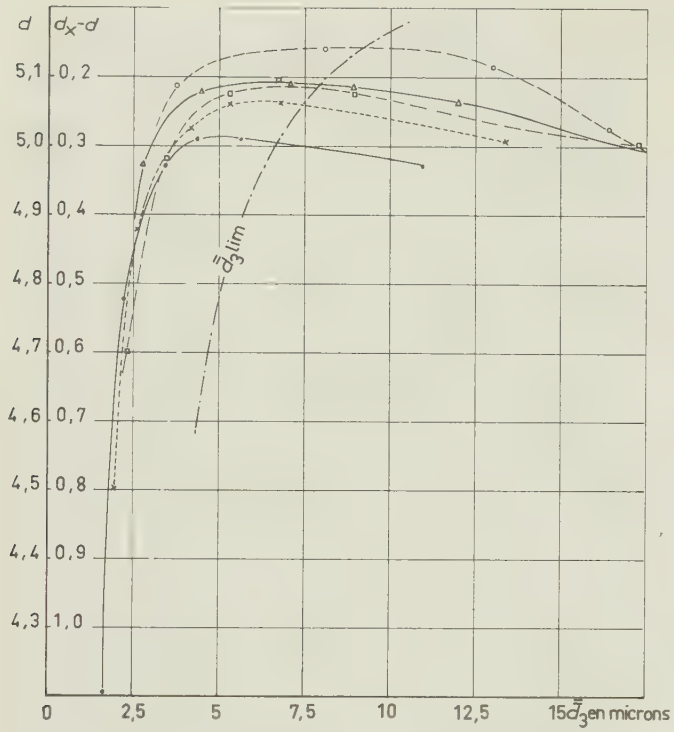


FIG. 24. — Ferrite de Ni-Zn — Densité en fonction de la médiane $\bar{\bar{d}}_3$ des diamètres de cristaux.

- ∘ ∘ ∘ 30 heures de recuit.
- ▲ ▲ ▲ 8 heures » »
- □ □ □ 4 heures » »
- × × × 2 heures » »
- • • • 1 heure » »

Les calculs de $\bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}}$ ont été effectués avec les valeurs suivantes :

ferrite de Mn-Zn : $r \simeq 2{,}4$ microns, $\sigma_3 \simeq 1{,}10$ db, $d_x = 5{,}07$ g/cm³,

ferrite de Ni-Zn : $r \simeq 1{,}2$ micron, $\sigma_3 \simeq 1{,}10$ db, $d_x = 5{,}3$ g/cm³,

La densité d est une fonction de $\bar{\bar{d}}_3$, représentée sur la fig. 23 pour les ferrites de Mn-Zn et sur la fig. 24 pour les ferrites de Ni-Zn. Nous avons porté, sur ces mêmes figures, les valeurs du diamètre limite de la médiane $\bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}}$, calculées pour différentes densités du ferrite (courbes en trait mixte). Tant que $\bar{\bar{d}}_{3\,lim}$ est supérieur, pour une densité donnée, au diamètre $\bar{\bar{d}}_3$ effectivement mesuré dans l'agrégat polycristallin, la croissance des cristaux continue. Lorsque $\bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}} = \bar{\bar{d}}_3$, c'est-à-dire pour la valeur de $\bar{\bar{d}}_3$ correspondant à l'intersection des deux courbes sur les fig. 23 et 24, la croissance des cristaux est bloquée par les pores.

Pour les ferrites de Mn-Zn :

$\bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}} = \bar{\bar{d}}_3 \simeq 10$ à 11 microns.

Pour les ferrites de Ni-Zn :

$6{,}7 \leqslant \bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}} = \bar{\bar{d}}_3 \leqslant 9{,}2$ microns, selon le temps de recuit.

La valeur de $\bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}} \simeq 10$ à 11 microns des ferrites de Mn-Zn correspond au palier de croissance observé sur la fig. 17.

Etant donné que l'arrêt de la croissance des cristaux affecte d'abord les ensembles de gros cristaux et que, par suite des interactions entre cristaux, la répartition logarithmo-normale des diamètres de cristaux se conserve, l'écart quadratique moyen σ_3 doit diminuer quand $\bar{\bar{d}}_3$ tend vers $\bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}}$. Le schéma de la fig. 25*a* explique la diminution de l'écart quadratique moyen, en fonction de la médiane des diamètres de cristaux, par rotation de la droite de Henry autour du point représentant les plus gros cristaux (à 99,8 %), dont la croissance est arrêtée. Le diamètre $\bar{\bar{d}}_{3\mathrm{max}}$ de ces cristaux correspond aussi aux plus gros cristaux d'un agrégat de même densité, dont la médiane des diamètres $\bar{\bar{d}}_3$ aurait atteint la valeur de $\bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}}$.

Au seuil de 99,8 et pour chaque densité, nous avons

$$z_{3\mathrm{max}} = \bar{\bar{z}}_{3\,\mathrm{lim}} + 3\sigma_{3\,\mathrm{lim}} = \bar{\bar{z}}_3 + 3\sigma_3 \,. \qquad (29)$$

On voit que le point représentatif de $d_{3\mathrm{max}} = b^{z_{3\mathrm{max}}}$ de la fig. 25*a* doit se déplacer, en abscisse, avec $\bar{\bar{d}}_{3\,\mathrm{lim}}$

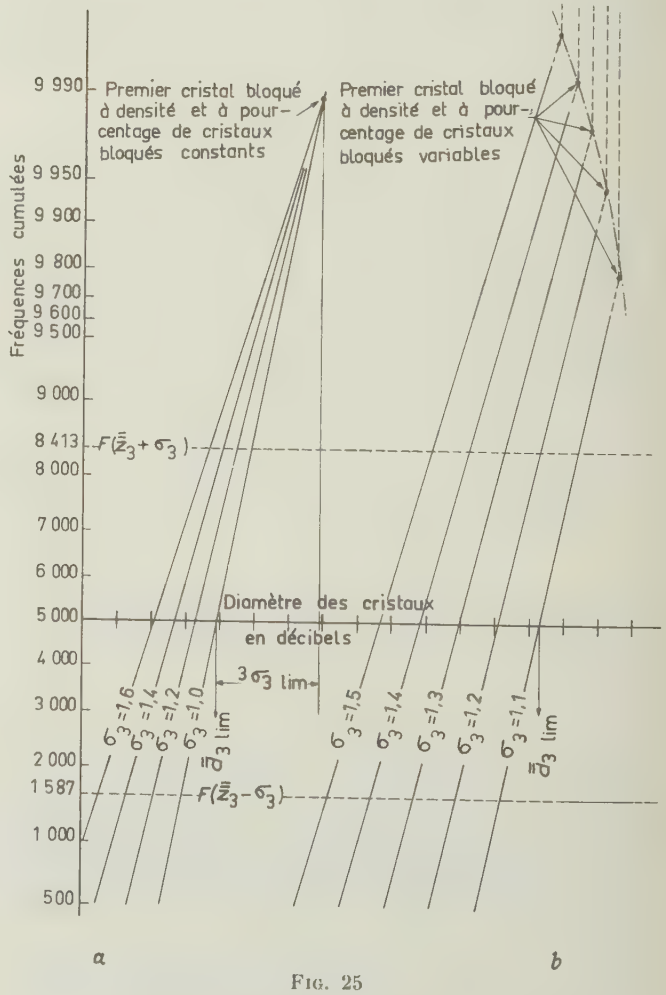


FIG. 25

Variation de σ_3 quand d_3 tend vers $d_{3\,\mathrm{lim}}$.

quand la densité augmente. En fait, le nombre des cristaux dont la migration des joints est directement bloquée par les pores (ou les inclusions), croît quand σ_3 tend vers zéro, les joints des autres cristaux n'étant bloqués que par interaction mutuelle. Le point figuratif, sur la fig. 25*a*, des premiers cristaux bloqués doit donc aussi s'abaisser quand σ_3 décroît. Nous devons donc remplacer le schéma de la fig. 25*a*, par le schéma de la fig. 25*b*, qui rend bien compte de la variation de l'écart quadratique moyen σ_3 des ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn, en fonction de $\bar{d}_3$ quand $d_3 \rightarrow \bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$ (fig. 26 et 27). Sur la fig. 26 relative au ferrite de Mn-Zn, la discontinuité dans la variation de σ_3 correspond à la valeur de $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$ calculée.

A diamètre et à densité constants (palier des courbes des fig. 17 et 49), on observe une coalescence des pores avec légère augmentation de r et par suite de $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$. Alors que jusqu'à ce diamètre, les pores avaient été drainés par le joint, ce dernier se déplace maintenant en laissant une partie des pores dans les cristaux. Puisque les pores ne participent plus tous au blocage des joints, la croissance des cristaux recommence (fig. 17) et l'écart quadratique moyen croît rapidement jusqu'à sa valeur initiale (fig. 26). Le déplacement d'un pore a lieu surtout par diffusion superficielle; quand le pore est de trop grand diamètre, la vitesse de diffusion est insuffisante pour lui permettre de suivre le joint et il reste (du moins en partie) dans le cristal. Pour les ferrites de Mn-Zn, le décrochage des joints ne s'observe que pour des temps de frittage longs, à haute température.

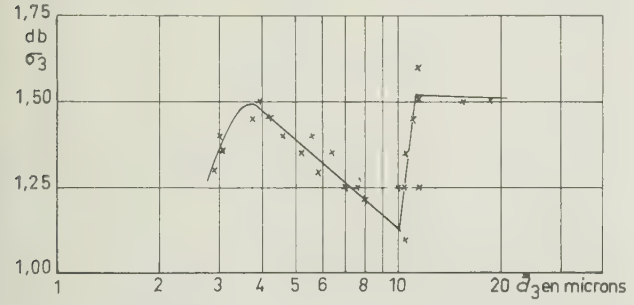


Fig. 26. — Ferrite de Mn-Zn — Ecart quadratique moyen σ_3 (en décibels), en fonction de la médiane $\bar{d}_3$ des diamètres de cristaux.

Pour les ferrites de Ni-Zn, on observe bien (fig. 27) la diminution de l'écart quadratique moyen, mais la discontinuité dans la variation de σ_3 se produit un peu avant d'atteindre la valeur de $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$. En outre, la fig. 18 ne montre pas, à la précision de nos résultats, d'anomalie de croissance pour cette valeur de la moyenne logarithmique des diamètres de cristaux. Le décrochage des pores, avec croissance libre des cristaux, se produit avant que $\bar{d}_3$ ait atteint la valeur de $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$. Ce processus est bien mis en évidence sur la fig. 27 par le brusque accroissement de σ_3 avant d'avoir atteint les valeurs de $\sigma_{3\,\mathrm{lim}}$ et de $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$. La microphotographie (fig. 28, pl. h. t. II) montre de très nombreux pores à l'intérieur des grains de ferrite de

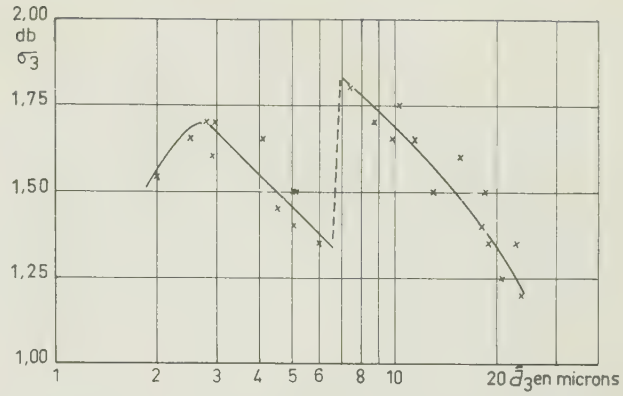


Fig. 27. — Ferrite de Ni-Zn — Ecart quadratique moyen σ_3 (en décibels), en fonction de la médiane $\bar{d}_3$ des diamètres de cristaux.

Ni-Zn et plusieurs cas de pores en cours de décrochage.

Le phénomène de décrochage ayant lieu pour un plus petit diamètre des pores dans les ferrites de Ni-Zn que dans les ferrites de Mn-Zn, il faut admettre que la diffusion *superficielle* dans ces derniers, est plus rapide que dans les ferrites de Ni-Zn. Contrairement à ce qui se passe aux joints des cristaux, se sont vraisemblablement les ions métalliques qui doivent imposer la vitesse de diffusion en surface. En effet, une des trois dimensions étant libre, il est possible que l'ion oxygène diffuse plus rapidement que les ions métalliques, qui continuent certainement à diffuser en position interstitielle.

Il faut remarquer qu'il y a moins de pores drainés par les joints des cristaux de ferrite de Mn-Zn, que par ceux des ferrites de Ni-Zn; car dans les ferrites de Mn-Zn, on observe dans la première partie du frittage, des groupes de grains ne présentant aucun pore, soit à l'intérieur des grains, soit aux joints (fig. 29, pl. h. t. II). Les joints de ces grains peuvent se déplacer sans avoir de pores à drainer; la croissance de ces cristaux est libre.

Pour les ferrites de Ni-Zn, on observe (fig. 18) un ralentissement de la croissance des cristaux pour $\bar{d}_3 > 18$ microns. Nous sommes en présence d'un ralentissement de la croissance des cristaux dû à la formation de nouveaux pores. La porosité augmente (fig. 50) par suite de condensation de lacunes provenant de défauts de Schottky, par perte d'oxygène et de zinc. Parallèlement, on observe (fig. 27), comme précédemment, une diminution de l'écart quadratique moyen σ_3.

3. — Diamètre critique (d_{3cp}) d'apparition des pores dans les cristaux

La détermination du diamètre critique d_{3cp}, au-dessus duquel on observe les pores à l'intérieur des cristaux, est très délicate. Dans l'exemple traité au paragraphe II.D.5, nous avons tenu compte de tous

les pores, quel que soit leur diamètre, qui apparaissent après une attaque chimique. Avec cette méthode, on compte aussi bien les pores réels, que les figures d'attaque qui se développent sur les défauts cristallins. Les résultats varient avec les conditions d'attaque. Pour remédier à ces inconvénients, nous avons limité, pour une surface préparée par bombardement ionique, à 1 micron le diamètre apparent minimal des pores dont nous tenons compte pour la détermination du diamètre critique. Le diamètre minimal est porté à 1,5 micron dans le cas d'une attaque chimique, car cette dernière agrandit les pores.

Les diamètres critiques que nous donnons ici, ont été déterminés selon la méthode de calcul exposée au paragraphe II.D.5. Les deux courbes, relatives aux ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn, du diamètre critique d'apparition des pores dans les cristaux, en fonction de la médiane $\bar{d}_3$ des diamètres de cristaux (fig. 30), ne mettent pas en évidence, à la précision de nos résultats, de points singuliers pour les diamètres limites $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$ calculés au paragraphe précédent. Mais le volume relatif de l'ensemble des cristaux sans pores, en fonction de $\bar{d}_3$ (fig. 31) (pour le calcul, v. le paragraphe III.C.3), montre bien la discontinuité due au passage des pores dans les cristaux pour les valeurs de $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$ calculées. On voit, sur cette figure, que les ferrites de Mn-Zn peuvent être considérés comme

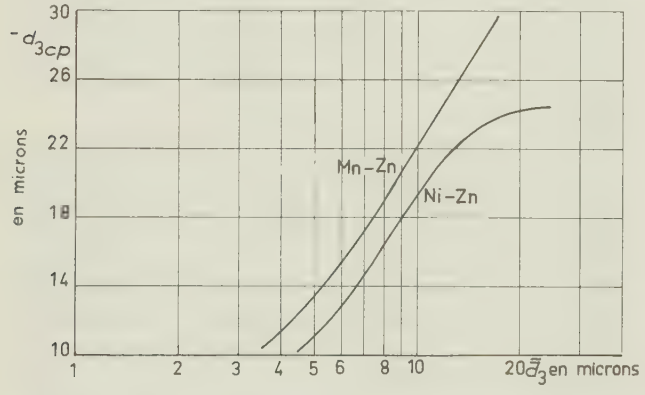


Fig. 30. — Diamètre critique d_{3cp} d'apparition des pores dans les cristaux en fonction de $\bar{d}_3$.

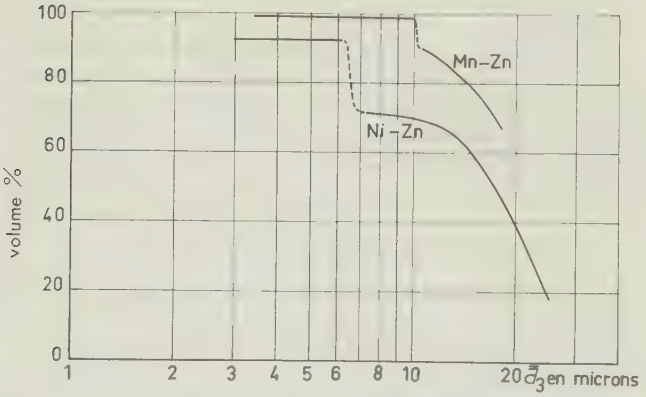


Fig. 31. — Volume relatif de l'ensemble des cristaux sans pores en fonction de $\bar{d}_3$.

exempts de pores dans les cristaux pour $\bar{d}_3 \leqslant \bar{d}_{3\,\mathrm{lim}} \simeq 10$ microns. La micrographie (fig. 29, pl. h. t. II) montre la structure granulaire correspondante; presque tous les pores sont localisés aux joints des grains. Par contre, les ferrites de Ni-Zn ont toujours un certain pourcentage de cristaux avec pores, même en-dessous de $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$. La discontinuité pour $\bar{d}_3 = \bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$ est beaucoup plus marquée que pour les ferrites de Mn-Zn.

4. — Influence des inclusions

Le problème des inclusions est différent de celui des pores. Elles sont, en général, fixes et régulièrement réparties dans le matériau. Le nombre d'inclusions n_2 par unité de surface de joint, ne dépend plus que du volume relatif $\frac{\Delta V}{V}$ de l'ensemble des inclusions et de leur rayon r :

$$n_2 = \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{2\,r}{\frac{4}{3}\pi r^3}. \qquad (30)$$

En portant cette expression dans l'inégalité 24, il vient

$$\frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{3\pi r \lambda}{2\pi r^2} \geqslant \frac{4\lambda\, 0{,}69\, \sigma_3}{b^{6\sigma_3}\, \bar{d}_3},$$

d'où l'on tire la valeur limite que peut atteindre la médiane des diamètres de cristaux $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$ d'un agrégat polycristallin :

$$\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}} = \frac{1{,}84\, r \cdot \sigma_3}{\frac{\Delta V}{V} \cdot b^{6\sigma_3}}. \qquad (31)$$

La croissance des cristaux de ferrite est influencée par l'addition de certains oxydes qui n'entrent pas en solution dans le réseau lors de la formation du ferrite. C'est ainsi que 0,042 molécules % de SiO_2 du mélange initial (soit un volume relatif de 0,046 %) suffisent à limiter le diamètre $\bar{d}_3$ des cristaux d'un ferrite de Mn-Zn, recuit 4 heures à 1 200 °C, à 3,4 microns, ce qui correspond à des inclusions de SiO_2 de $\simeq 70$ Å de diamètre ($\sigma_3 = 1{,}1$ db, $n_2 = 16$ à 17 inclusions par micron-carré).

La microfractographie (fig. 32, pl. h. t. III) met en évidence la présence des inclusions de SiO_2. Les pustules observées ont de 150 à 200 Å de diamètre, alors que les diamètres des cristaux laissent prévoir un diamètre d'inclusion de $\simeq 70$ Å. D'autre part, on remarque que toutes ces traces d'inclusions sont en relief, alors que nous devrions les voir apparaître en creux et en relief avec une égale probabilité. Les pustules sont donc des déformations plastiques du ferrite à l'endroit même des inclusions; la décohésion se produisant d'abord dans les régions situées entre les inclusions, puis, après leur déformation, à l'endroit des inclusions (fig. 34).

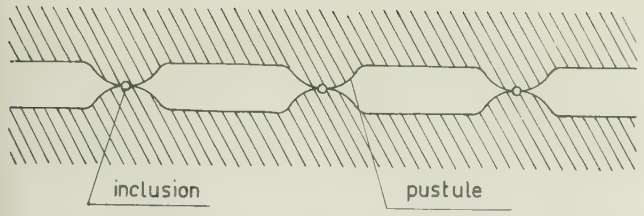


Fig. 34. — Représentation schématique de la formation des pustules. La décohésion se produit d'abord dans les régions situées entre les inclusions puis, après déformation plastique, à l'endroit des inclusions.

Bien qu'un échantillon polycristallin de ferrite soit très fragile, on peut faire des empreintes de microdureté d'une dizaine de microns, dans un cristal de ferrite, sans former de criques aux angles de l'empreinte (fig. 35, pl. h. t. IV). Nous montrons ainsi que le ferrite est suffisamment plastique pour que l'hypothèse de la formation des pustules par déformation plastique soit justifiée.

La répartition des inclusions est souvent assez hétérogène. Sur la microfractographie (fig. 32, pl. h. t. III) le nombre de traces d'inclusions est trop important, alors que dans d'autres régions les inclusions sont beaucoup moins denses.

Les inclusions étant trop petites pour être résolues directement sur une réplique, nous ne pouvons les mettre en évidence que grâce à la formation des pustules. Or, il faut remarquer que la formation de ces pustules dépend des conditions de propagation du front de cassure; si ces conditions ne sont pas favorables, certaines régions peuvent paraître ne pas posséder d'inclusions.

La microfractographie de la fig. 33, pl. h. t. III montre les inclusions dans un ferrite de Mn-Zn avec 0,2 % SiO_2. Les inclusions sont beaucoup plus grosses et directement visibles. Il est possible d'en distinguer en relief et en creux, bien que ces dernières soient beaucoup plus difficiles à résoudre.

Pour une teneur en $SiO_2 \geqslant 0{,}05$ %, on observe (fig. 37) une croissance anormale des cristaux vers 1 200 °C, température du début de mise en solution des inclusions. La mise en solution des inclusions n'ayant pas lieu simultanément dans tout le ferrite, quelques gros cristaux se développent. Leur croissance est d'autant plus rapide que le diamètre des cristaux de la matrice est plus petit (v. § V.A.2, sur le calcul de la vitesse de croissance d'un monocristal dans un agrégat polycristallin). La croissance très rapide de ces gros cristaux ne permet pas le drainage des pores par les joints de cristaux. La fig. 36, pl. h. t. IV montre que presque tous les pores sont dans les cristaux.

On observe aussi le blocage des joints par les inclusions quand la mise en solution de l'oxyde ajouté est incomplète. L'effet n'est alors sensible que pour les additions importantes. Il peut alors sembler que la loi de croissance des cristaux, exposée aux paragraphes IV.B.2 et IV.B.3 est en défaut, car la dimension des cristaux varie avec la composition. En fait, dans tous les cas observés, nous avons pu mettre en évidence la présence d'inclusions qui bloquaient la croissance des cristaux.

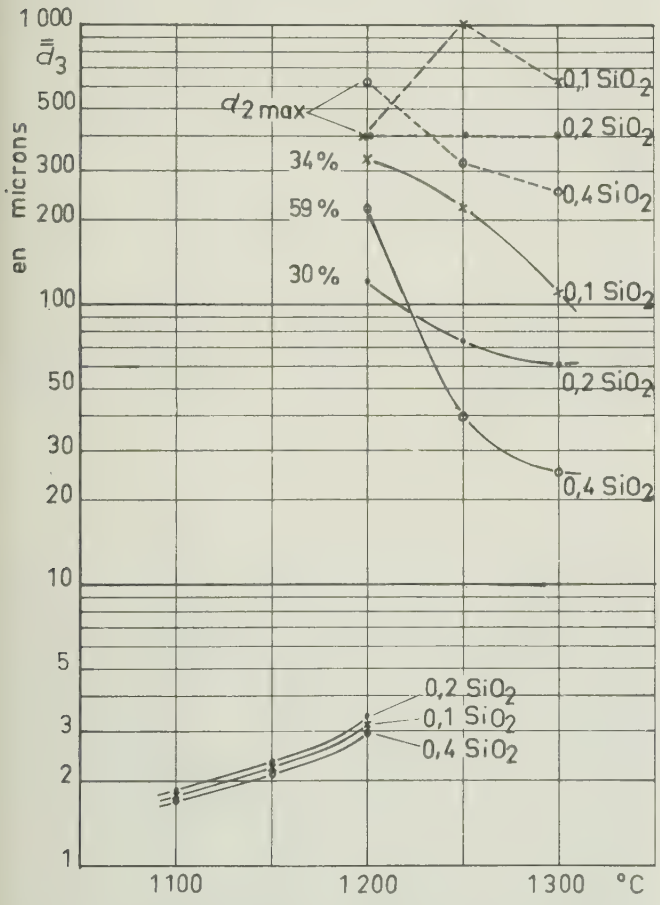


Fig. 37. — Ferrite de Mn-Zn, avec différentes additions de SiO_2, recuit 4 heures dans $N_2 + 1$ % O_2

———— Médiane des diamètres de cristaux $\bar{d}_3$, en fonction de la température de frittage. Les nombres indiquent le volume pour cent de gros cristaux.

- - - - - - Diamètre de *grain* maximal d_{2max} observé.

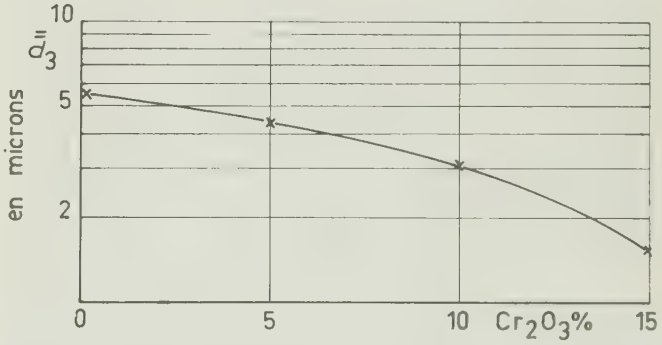


Fig. 38. — Médiane des diamètres de cristaux $\bar{d}_3$ en fonction de la teneur en Cr_2O_3 substitué à Fe_2O_3 dans un ferrite de composition $(51 - x)$ Fe_2O_3, 18 NiO, 31 ZnO, recuit dans l'oxygène pur.

La fig. 38 montre la variation de $\bar{d}_3$, en fonction de la teneur en Cr_2O_3 substitué à Fe_2O_3, dans un ferrite de Ni-Zn. Le diamètre $\bar{d}_3$ diminue quand la teneur en Cr_2O_3 augmente, alors que la théorie prévoit qu'il doit être indépendant de la composition. Or, l'examen au microscope électronique montre qu'une faible quantité de Cr_2O_3 n'est pas passée en solution. Pour le ferrite à 5 % de Cr_2O_3, on retrouve (fig. 40, pl. h. t. V) des pustules analogues à celles observées pour la silice. La comparaison avec un ferrite sans Cr_2O_3 (fig. 39, pl. h. t. V) montre bien que ces pustules sont dues à l'addition de Cr_2O_3. Pour 10 % de Cr_2O_3, les inclusions sont directement visibles (fig. 41, pl. h. t. VI), car leur dissolution dans l'acide est plus lente que celle du ferrite. La fig. 42, pl. h. t. VI montre les inclusions à un stade plus avancé de la dissolution dans l'acide.

La loi de croissance des cristaux de ferrite, développée aux paragraphes IV.B.2 et IV.B.3, n'est pas directement applicable au ferrite de baryum, puisque ce ferrite a la structure hexagonale de la magnétoplombite et que la croissance de ses cristaux est anisotrope (fig. 43, pl. h. t. VII). Mais l'ossature de la structure étant un réseau d'ions oxygène et baryum, avec des ions trivalents en position interstitielle, les principes énoncés pour les ferrites à structure de spinelle doivent rester qualitativement valables. C'est-à-dire que la substitution d'ions interstitiels ne doit pas changer la grosseur des cristaux. Or, on observe, comme le montre la comparaison des micrographies (fig. 43, 44 et 45, pl. h. t. VII), une diminution de la taille des cristaux quand on substitue 3 % de Al_2O_3, de La_2O_3 ou de Cr_2O_3 au Fe_2O_3 dans le mélange initial des oxydes. Nous avons pu mettre en évidence, par microfractographie, au microscope électronique, la présence d'inclusions dans le cas de la substitution de Al_2O_3 et de Cr_2O_3. La fig. 47, pl. h. t. VIII montre les inclusions de Al_2O_3 enlevées avec la réplique; les inclusions de Al_2O_3 étant insolubles dans l'acide servant à la dissolution du ferrite pour la récupération de la réplique. Pour l'oxyde de chrome, nous avons mis en évidence des alignements de particules (fig. 48, pl. h. t. VIII) qui peuvent être liées à la présence d'inclusions d'oxyde de chrome. Nous n'avons pas réussi à observer les inclusions de La_2O_3. Elles étaient vraisemblablement trop petites pour être résolues sur la réplique. Enfin, comme dans le cas du SiO_2 dans les ferrites de Mn-Zn, nous avons mis en évidence, vers 1 350 °C, une croissance anormale des cristaux dans un ferrite de baryum contenant 3 % de Al_2O_3 substitué au fer (fig. 45 et 46, pl. h. t. VII). Cette température doit correspondre à la mise en solution de Al_2O_3.

Ces quelques exemples montrent que notre principe de l'invariance de la vitesse de croissance des cristaux, en fonction de la composition des cations interstitiels, a toujours été vérifié, sauf pour les substitutions de La_2O_3. Mais l'équation 31 montre que ce sont, à teneur égale en élément insoluble, les inclusions les plus petites, donc les plus difficiles à mettre en évidence, qui sont les plus actives.

On voit l'importance de toutes les opérations de fabrication du ferrite qui déterminent la dimension des inclusions pendant la croissance des cristaux. Les deux opérations à contrôler sont : le chauffage qui peut provoquer une coalescence des inclusions ou leur mise en solution et le broyage qui détermine la finesse initiale de ces inclusions. Nous verrons, au prochain chapitre, que les inclusions jouent aussi un rôle prépondérant sur la densification des ferrites.

Les éléments insolubles sont : soit des ions, dont le rayon ionique et la valence ne leur permettent pas d'entrer dans le réseau, soit, des composés très stables dont le réseau ne se détruira qu'à haute température.

Il faut remarquer que les oxydes de base (Fe_2O_3, MnO, NiO, ZnO) qui servent à la fabrication des ferrites, peuvent être eux-mêmes partiellement insolubles à la température de formation du ferrite, par suite d'un traitement chimique ou thermochimique particulier qui augmente la stabilité de l'oxyde. Les ferrites fabriqués avec de tels oxydes sont, pour des raisons déjà exposées, extrêmement sensibles aux conditions de broyage du mélange initial. Car, plus les inclusions sont fines, plus elles bloquent la croissance des cristaux; mais d'autre part, plus elles sont fines, plus elles sont faciles à mettre en solution, ce qui rend le problème très complexe.

Si la présence d'inclusions dans les ferrites peut, dans certains cas, conduire à un agrégat hétérogène, elle permet par contre, dans des conditions bien définies :

a) de stabiliser la dimension des cristaux (§ IV.C.4),
b) d'augmenter la porosité des ferrites (§ IV.D.2),
c) de fabriquer des monocristaux de ferrite à l'état solide (§ V).

D. — **Densification des ferrites**

1. — Densification en fonction des conditions de frittage

Les fig. 49 et 50 représentent la variation de la densité des ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn, en fonction de la température et du temps de frittage. On voit que la densité commence par croître, en fonction de la température et du temps, puis, au lieu de tendre asymptotiquement vers la densité théorique, passe par un maximum et décroît. Au delà de 1 270 °C (température d'équilibre du ferrite avec l'atmosphère), il y a perte d'oxygène et création de nouveaux pores par condensation des lacunes ainsi formées. La densité diminue lorsque la vitesse de frittage est devenue insuffisante pour compenser la formation des nouveaux pores (ou l'augmentation du volume des pores déjà existants) par perte d'oxygène. La diminution de la densité, pour les recuits de longue durée, à des températures inférieures à la température d'équilibre,

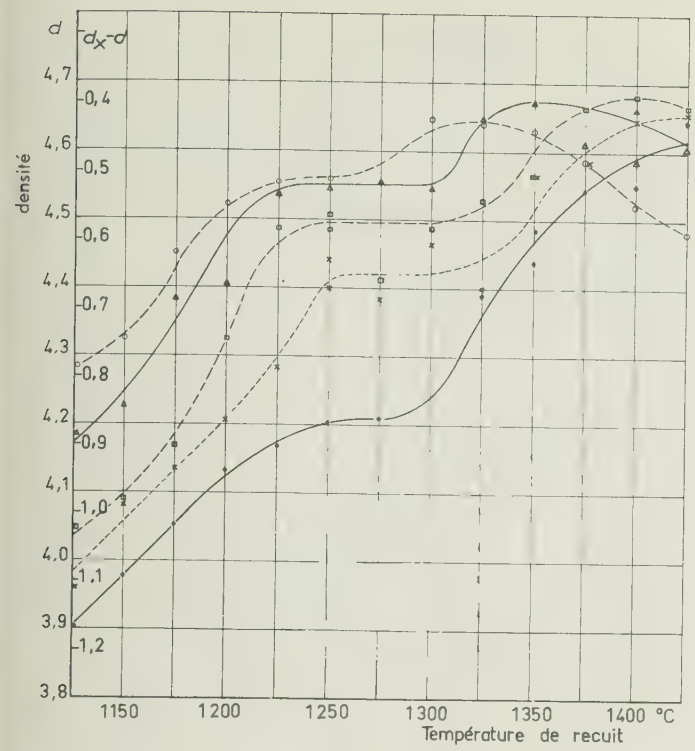


FIG. 49. — Ferrite de Mn-Zn. Densité en fonction de la température, pour différents temps de recuit.

30 heures de recuit.
8 heures » »
4 heures » »
2 heures » »
1 heure » »

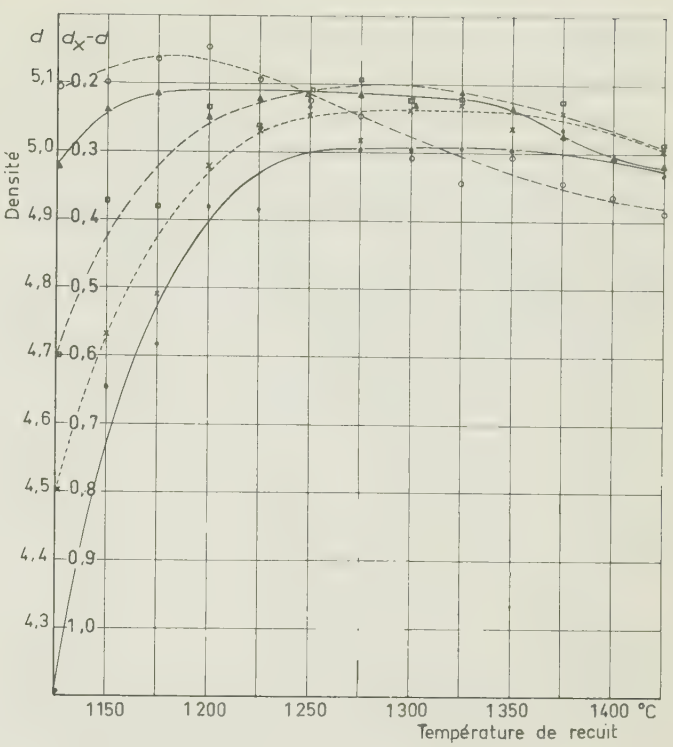


FIG. 50. — Ferrite de Ni-Zn. Densité en fonction de la température, pour différents temps de recuit.

30 heures de recuit.
8 heures » »
4 heures » »
2 heures » »
1 heure » »

s'explique par la perte de zinc déjà notable à ces températures. Le phénomène s'observe pour le ferrite de Ni-Zn, dont la teneur en zinc (35 %) est particulièrement élevée. Pour le ferrite de Mn-Zn, la teneur en zinc est plus faible (19 %) et la perte de zinc est masquée par le frittage.

Si l'on porte la densité en fonction du diamètre $\bar{\bar{d}}_3$ des cristaux (fig. 23 et 24), on remarque que la densité d est une fonction à peu près uniforme de la médiane $\bar{\bar{d}}_3$ des diamètres de cristaux (elle devient multiforme pour les fortes densités du ferrite de Ni-Zn). La relation qui existe entre la densité et le diamètre des cristaux de ferrite montre que le principal facteur de la densification des ferrites doit être le drainage des pores et leur élimination par les joints des cristaux lors de leur migration. Le ferrite de Mn-Zn présente (fig. 23) une anomalie dans la variation de la densité, en fonction du diamètre $\bar{\bar{d}}_3$ des cristaux, pour $\bar{\bar{d}}_3 \simeq 10$ microns. Cette anomalie de densification correspond à la discontinuité de σ_3 en fonction de $\bar{\bar{d}}_3$ (fig. 26). Etant donné que la densité semble dépendre du volume de matière balayé par les joints des cristaux, il est plus correct d'exprimer la densité en fonction du diamètre $d_{3v\,\max}$ des cristaux, dont l'ensemble occupe le plus grand volume. Le calcul de $d_{3v\,\max}$ en fonction de $\bar{\bar{d}}_3$ et de σ_3 a été établi au paragraphe III.C.2. La courbe de densité du ferrite de Mn-Zn, tracée en fonction de $d_{3v\,\max}$ (fig. 51) ne présente plus d'anomalie de densification. La densité est donc bien une fonction monotone croissante de $\bar{\bar{d}}_{3v\,\max}$. L'anomalie de densification en fonction de $\bar{\bar{d}}_3$ n'existe pas pour le ferrite de Ni-Zn (fig. 24), car, pour la valeur de $\bar{\bar{d}}_3$ correspondant à la discontinuité de σ_3 (fig. 27), ce ferrite a déjà atteint sa densité maximale.

On remarque (fig. 24) que la fonction $d = f(\bar{\bar{d}}_3)$ devient multiforme pour les fortes densités des agrégats de ferrite de Ni-Zn. Pour une même valeur de $\bar{\bar{d}}_3$, la densité est d'autant plus élevée que le temps de recuit est plus long, donc, que la vitesse de croissance des cristaux est plus faible. Quand la vitesse de croissance des cristaux dépasse une certaine valeur critique, les pores ne suivent plus le joint et restent dans le cristal. L'élimination des pores qui se trouvent à l'intérieur des cristaux devient très lente et ces pores sont pratiquement irréductibles. Cette remarque confirme le mécanisme d'élimination des pores par les joints.

Pour les ferrites de Mn-Zn (fig. 51), il est difficile de mettre en évidence, pour une même valeur de $\bar{\bar{d}}_3$, une variation de la densité avec la vitesse de croissance des cristaux. Car, nous avons déjà montré (§IV.C.3) (fig. 30 et 31) que, à diamètre de cristaux égal, le volume des cristaux avec pores est beaucoup

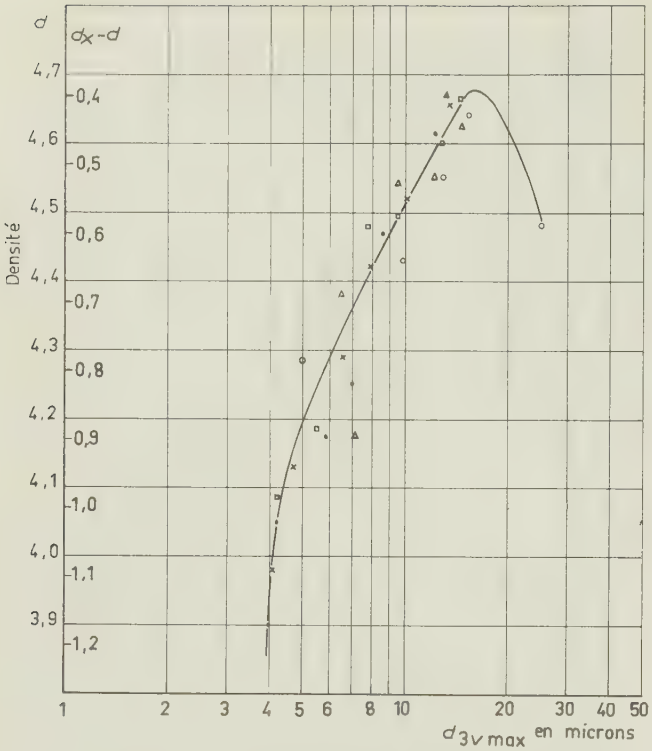


Fig .51. — Ferrite de Mn-Zn. Densité en fonction du diamètre $d_{3v\,max}$ des cristaux occupant le plus grand volume.

○ ○ ○ 30 heures de recuit.
△ △ △ 8 heures » »
□ □ □ 4 heures » »
x x x 2 heures » »
• • • 1 heure » »

moins grand dans le ferrite de Mn-Zn que dans le ferrite de Ni-Zn.

Etant donné que la densité est une fonction monotone, croissante de $\bar{d}_3$, ou plus exactement de $d_{3v\,max}$, le palier de croissance des cristaux, en fonction de la température à 1 270 °C (température d'équilibre du ferrite avec l'atmosphère) (fig. 20), doit se retrouver dans la variation de la densité en fonction de la température de frittage. C'est bien ce que l'on observe pour le ferrite de Mn-Zn, quel que soit le temps de frittage (fig. 49). Pour le ferrite de Ni-Zn, on ne peut observer ce palier, car, le ferrite atteint sa densité maximale avant la température d'équilibre (1 270 °C).

L'ensemble de ces résultats montre la relation étroite qui semble exister entre la densité et le volume balayé par les joints des cristaux, c'est-à-dire $d_{3v\,max}$ ou, en première approximation $\bar{d}_3$, quand σ_3 reste constant. Ceci ne signifie pas que tous les ferrites doivent avoir la même densité pour une même valeur de $d_{3v\,max}$. Outre la densité théorique déterminée à partir des paramètres du réseau, il faut tenir compte de la pression de matriçage, du volume par cation des composés entrant dans le mélange initial, de la plasticité de ce mélange, de la forme et du volume de l'échantillon.

2. — Influence de certaines additions sur la densité des ferrites

D'après ce qui a été écrit au paragraphe précédent, le blocage de la croissance des cristaux par des inclusions doit réduire la vitesse de densification. Nous prenons comme exemple les ferrites de Ni-Zn, avec substitution de Cr_2O_3 à Fe_2O_3, dont nous avons montré la diminution de $\bar{d}_3$ en fonction de Cr_2O_3 (§ IV.C.4). Cet exemple est particulièrement intéressant, car la densité théorique de ce ferrite reste constante à 0,2 % près, quand la teneur en Cr_2O_3 varie de 0 à 20 %. La variation de la densité en fonction de $\bar{d}_3$, pour différentes teneurs en Cr_2O_3 (fig. 52), est bien semblable à celle obtenue en faisant varier le diamètre des cristaux par traitement thermique (fig. 24). La densité, pour 0 % de Cr_2O_3 et un même diamètre $\bar{d}_3$, n'est pas identique dans les deux cas, car le volume et la forme des échantillons sont différents. On voit par cet exemple que, toutes choses égales par ailleurs, la densité est fonction de $d_{3v\,max}$ (ou de $\bar{d}_3$ quand σ_3 est constant), quelle que soit la cause des variations du diamètre des cristaux.

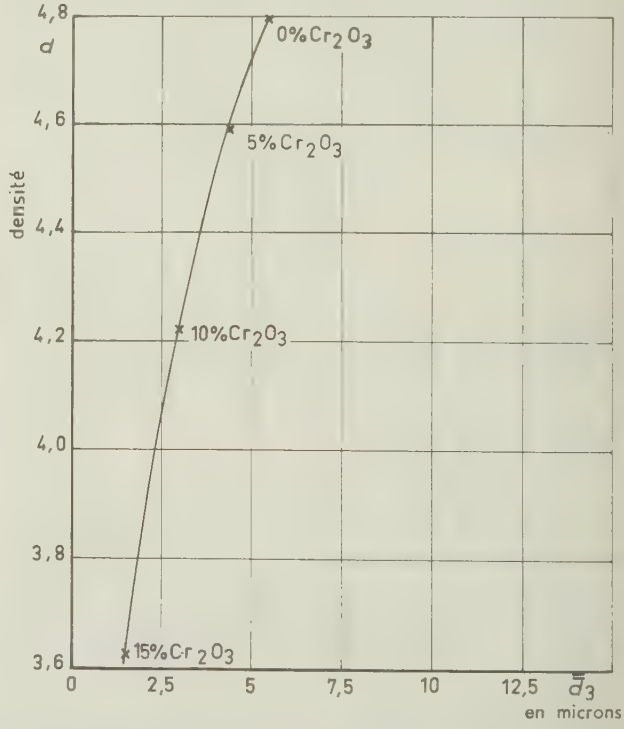


Fig. 52. — Densité en fonction du diamètre des cristaux $\bar{d}_3$ pour un ferrite de Ni-Zn-Cr. La teneur en Cr_2O_3 substitué à Fe_2O_3 est variable.

Un cas très particulier de l'influence des inclusions sur la densité des ferrites est celui de l'addition de CaO à un ferrite de Mn-Zn. 0,12 % de CaO, dans un ferrite recuit 4 heures à 1 250 °C, dans une atmosphère d'azote à 1 % d'oxygène, entraîne une diminution de la densité de l'ordre de 8 %, alors que l'examen métallographique ne met en évidence aucune différence notable de diamètre de cristaux entre

les ferrites avec et sans Ca O. L'étude de la densité, en fonction de la température et du temps de frittage, montre (fig. 53) que la différence entre les densités, avec et sans Ca O, reste constante. Après 1 heure de recuit à 1 000 °C, la différence entre les densités est déjà de 7 %.

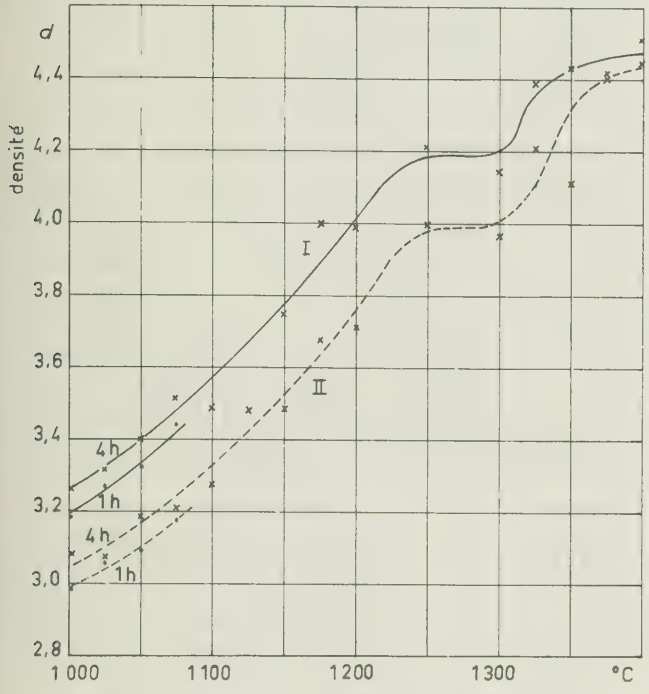


Fig. 53. — Densité d'un ferrite de Mn-Zn, recuit dans $N_2 + 1$ % O_2, en fonction de la température.
(1) sans addition de Ca O, (2) avec addition de Ca O.
——×—— recuit 4 heures 0,00 % Ca O
——•—— recuit 1 heure
----×---- recuit 4 heures 0,12 % Ca O
----•---- recuit 1 heure

Pour étudier les toutes premières phases de la densification de ces ferrites, nous les avons trempés, à la vitesse de $\simeq 500$ °C par minute, aussitôt qu'ils ont atteint la température désirée, sans effectuer de recuit isotherme. Trempés à partir de 1 000 °C, la différence de densité est déjà de 4 à 5 % ; trempés à partir de 1 250 °C, elle est de 9 %. Donc, la différence de densité existe déjà, avant même que le recuit isotherme commence.

Les microfractographies électroniques des ferrites de Mn-Zn, avec et sans Ca O, trempé à partir de 1 000 °C, mettent en évidence (fig. 54 et 55, pl. h. t. IX) une légère différence entre les diamètres des cristaux, alors qu'ils ne sont encore que de $\simeq 0{,}3$ micron. La croissance de ces cristaux est donc modifiée par la présence du Ca O. Les inclusions, qui peuvent bloquer des cristaux aussi fins, sont beaucoup trop petites ($\simeq 20$ à 30 Å) pour que nous puissions espérer les mettre en évidence sur une réplique.

L'étude de la raie (311) de diffraction X des ferrites de Mn-Zn, recuits 4 heures à 1 250 °C, puis trempés, montre l'élargissement, la déformation et le déplacement de la raie du ferrite contenant du calcium (fig. 56). Le rayon ionique du calcium (1,06 Å) est trop grand pour le réseau de spinelle. L'introduction du calcium dans le réseau entraîne la distortion des plans réticulaires et l'élargissement des raies. La raie (311) des ferrites trempés à partir de 1 000 °C, sans recuit isotherme, ne présente ni élargissement, ni déformation par addition de Ca O. Le calcium n'est pas encore passé en solution dans le réseau et doit se trouver sous la forme de très fines inclusions qui bloquent les joints des cristaux.

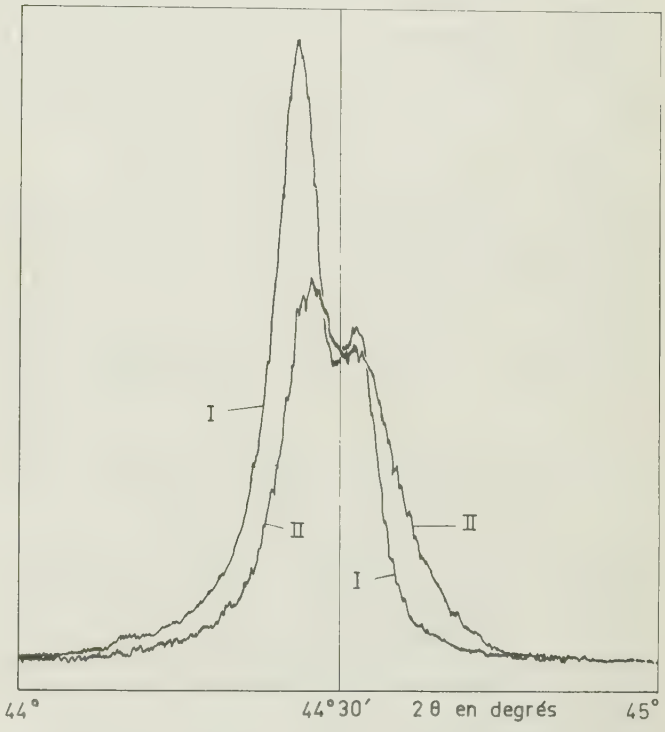


Fig. 56. — Raie (311) de diffraction X de deux ferrites de Mn-Zn, trempés après 4 heures de recuit à 1 250 °C.
(1) Ferrite sans calcium ; (2) Ferrite contenant 0,12 % de Ca O.
Rayonnement Fe $k\alpha_1$, vitesse d'exploration : $\frac{1}{50}$ de degré (2θ) par minute, constante de temps : 4 secondes.

A ce stade initial de la formation des ferrites, l'équilibre physico-chimique n'est pas encore parfaitement atteint. De nouveaux germes de cristaux se forment continuellement et se développent au détriment des cristaux voisins, de sorte qu'il y a de très importants mouvements de joints qui contribuent à la densification des ferrites, sans augmentation sensible du diamètre des cristaux. Le blocage des joints au début du frittage entraîne donc une diminution importante de la vitesse de frittage, sans modification notable de la taille des cristaux. Dès que le calcium passe en solution, la densification s'effectue à la même

vitesse dans les ferrites avec et sans CaO, car les diamètres de cristaux sont pratiquement identiques et la différence entre les densités reste constante. Cet exemple met en évidence l'importance que peut présenter la phase initiale du frittage des ferrites sur la densité finale.

L'ensemble de ces résultats montre que, non seulement l'élimination des pores se fait par les joints des cristaux, ces derniers servant de pièges aux lacunes émises par les pores, mais encore que la migration des joints accélère considérablement le frittage.

Cette constatation expérimentale est à rapprocher du travail théorique de Hornstra [10] qui montre que, dans le cas d'un joint de courbure convenable, la vitesse de frittage s'accroît pour deux raisons.

1) La distance à laquelle les lacunes doivent diffuser est plus petite, car la précipitation des lacunes ne reste pas uniforme sur toute la surface du joint; elle a lieu principalement au voisinage des pores. Cet effet multiplie par $\simeq 6$ la vitesse de frittage.

2) Dans le cas d'un joint plan, la contribution du fluage plastique à la fermeture des pores est faible, mais si le joint est courbe et s'il y a glissement entre cristaux adjacents, la contribution du fluage plastique est comparable à celle de la diffusion.

Hornstra estime que la combinaison des deux effets augmente la vitesse de frittage d'une puissance de 10.

E. — Conclusion sur la croissance et le frittage des cristaux de ferrite

L'ensemble des résultats obtenus montre que le problème de la croissance des cristaux de ferrite à structure de spinelle peut être traité en considérant qu'ils ne sont formés que d'ions oxygène. En conséquence, la vitesse de croissance des cristaux de ferrite est indépendante de leur composition, mais dépend de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de recuit.

Ce principe peut être étendu à tous les composés dont la structure est formée d'un réseau d'ions oxygène, avec des cations interstitiels dont la vitesse de diffusion est supérieure à celle de l'oxygène.

La vitesse de croissance ne doit dépendre que de la maille cristalline et de ses paramètres qui, en général, varient peu avec le diamètre des ions interstitiels.

L'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire de l'oxygène dans les ferrites, entre 1 100 et 1 425 °C, calculée d'après la vitesse de croissance des cristaux, est de 83 000 cal·mol^{-1} et les deux valeurs du facteur de fréquence sont :

$$\frac{K_0}{T} = 6{,}5 \text{ cm/s} \quad \text{pour} \quad \theta \geqslant 1\,290 \text{ °C},$$

$$\frac{K_0}{T} = 15{,}0 \text{ cm/s} \quad \text{pour} \quad \theta \leqslant 1\,240 \text{ °C}.$$

L'énergie libre moyenne λ des joints de cristaux de ferrite diminue donc de plus de moitié, quand la température de frittage est supérieure à la température d'équilibre du ferrite avec la pression partielle d'oxygène dans le four.

A une température donnée, le remplacement d'une atmosphère de recuit réductrice, par une atmosphère oxydante, double la vitesse de croissance des cristaux de ferrite.

Dans tous les cas où les principes exposés ci-dessus semblaient en défaut, nous avons montré :

a) que des pores ou des inclusions freinaient la croissance des cristaux et réduisaient l'écart quadratique moyen,

b) que le développement anormal de très gros cristaux était dû à la mise en solution des inclusions.

Nous avons d'autre part mis en évidence l'existence d'une relation entre la densité et le diamètre $d_{3v\,max}$ de l'ensemble des cristaux de ferrite qui occupent le plus grand volume dans l'agrégat, sous réserve que les pores ne soient pas à l'intérieur des cristaux. Cette relation semble être vérifiée, quelle que soit la cause de la variation du diamètre des cristaux.

L'étude de la densification des ferrites de Mn-Zn contenant 0,1 % de CaO a permis de montrer le rôle très important de la phase initiale du frittage sur la densité finale des ferrites.

V. — FABRICATION DE MONOCRISTAUX A PARTIR D'UN AGREGAT POLYCRISTALLIN DE FERRITE

A. — Etude théorique de la méthode

1. — Principe

Nous avons montré, au paragraphe IV.C.4, que de faibles additions, réparties dans le ferrite sous la forme d'inclusions, limitent la croissance des cristaux, tant qu'elles n'entrent pas en solution dans le réseau. Au-dessus de la température de mise en solution θ_{sol}, quelques cristaux se développent anormalement au fur et à mesure que ces additions se dissolvent.

Nous pourrons fabriquer des monocristaux si nous savons créer localement un germe unique et contrôler sa croissance. Considérons un cylindre de ferrite (fig. 57) dont une extrémité est monocristalline et l'autre polycristalline. Si ce cylindre se déplace (dans le sens de la flèche) dans un four présentant la répartition de température schématisée sur la fig. 58, avec un gradient de température important au voisinage de la température de mise en solution des inclusions, il n'y a pas de développement de nouveaux germes pour

$\theta \leqslant \theta_{sol}$, et la croissance du monocristal se poursuit au fur et à mesure que les additions se dissolvent à $\theta = \theta_{sol}$.

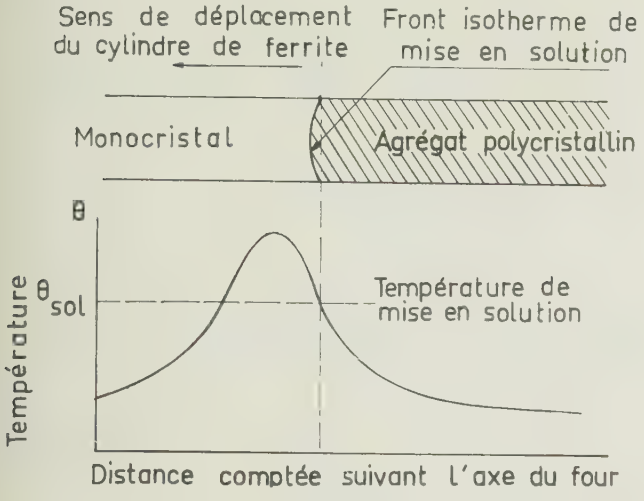


Fig. 57.
Fig. 58. — Schéma de la répartition des températures dans le four.

Pour qu'il ne se développe pas de nouveaux cristaux, il est nécessaire que la vitesse de déplacement du front de mise en solution des additions soit inférieure à la vitesse propre de croissance du cristal dans l'agrégat considéré.

2. — Calcul de la vitesse de croissance d'un monocristal dans un agrégat polycristallin

On suppose que le front de croissance du monocristal est macroscopiquement plan et que l'agrégat est formé de cristaux cylindriques identiques de diamètre d_3 (fig. 59). L'équilibre des tensions aux joints des cristaux impose le rayon de courbure ρ_3 des joints entre le monocristal et l'agrégat polycristallin :

$$\rho_3 = \frac{d_3}{2 \sin \frac{\pi}{6}} = d_3 .$$

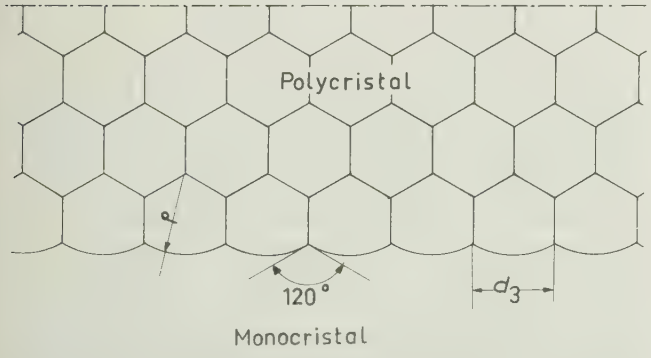


Fig. 59. — Représentation schématique du front de croissance d'un monocristal dans un agrégat polycristallin.

La vitesse de croissance du cristal est donnée par l'équation 18, établie au paragraphe IV.A,

$$V = \frac{4 \nu a^2 \varphi^2 \lambda}{kT \cdot \rho_3} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = \frac{4 \nu \cdot \varphi^4 \lambda}{kT \cdot d_3} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \text{ cm/s.} \qquad (32)$$

a = distance d'un saut ionique $\simeq$ diamètre ionique de O^{-2},
$\varphi = 2{,}8 \times 10^{-8}$ cm = diamètre ionique de O^{-2},
λ = énergie libre des joints par cm^2,
$Q = 83\,000$ cal·mol^{-1} = énergie d'activation d'autodiffusion aux joints des cristaux,
ν = fréquence des sauts ioniques,
$R = 1{,}986$ cal·mol^{-1} = constante des gaz parfaits,
$k = 1{,}38 \times 10^{-16}$ erg/°K = constante de Boltzmann,
T = température absolue du recuit,
d_3 = diamètre spatial des cristaux.

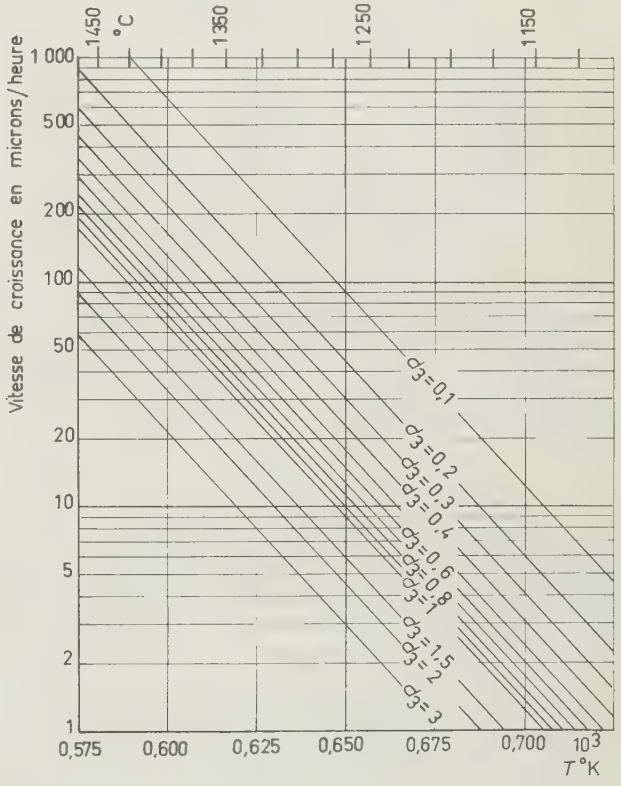


Fig. 60. — Ferrite à structure de spinelle.
Vitesse de croissance en microns/heure d'un monocristal, en fonction de $\frac{1}{T\,°\mathrm{K}}$ pour différents diamètres d_3 des cristaux de l'agrégat polycristallin (en microns).

Pour les ferrites à structure de spinelle, les deux variables sont : la température et le diamètre des cristaux formant l'agrégat polycristallin. La fig. 60 représente la vitesse de croissance d'un monocristal en microns/heure, en fonction de l'inverse de la température absolue de recuit et pour différents diamè-

tres d_3 des cristaux de l'agrégat. Les calculs ont été effectués, à partir des valeurs expérimentales de $\frac{K_0}{T}$ et de Q déterminées au paragraphe IV.B.3, en supposant que le monocristal se développe sous une pression partielle d'oxygène supérieure à la pression d'équilibre à la température de recuit. Si la pression d'oxygène est inférieure à la pression d'équilibre, il faut diviser les résultats par $\simeq 2$ à cause de la diminution de l'énergie des joints de cristaux (§ IV.B.4).

En fait, l'expérience nous a montré que la vitesse de croissance d'un monocristal, dans un agrégat polycristallin de ferrite de Mn-Zn, peut être $\simeq 50$ fois celle calculée ci-dessus. Dans un ferrite de Mn-Zn contenant 0,1 % de SiO_2, nous avons observé des grains de 400 microns de diamètre (fig. 37), après un recuit de 4 heures à 1 200 °C. Au cours de nos premiers essais de fabrication de monocristaux de ferrite de Mn-Zn, nous avons pu faire croître le monocristal à la vitesse de 50 microns/heure.

L'importante différence entre la vitesse expérimentale et la vitesse théorique pourrait être attribuée à la création de tensions au cours de la croissance du monocristal; mais la température élevée (1 200 °C) laisse prévoir une relaxation rapide des tensions. Il nous semble plus probable, qu'une très fine structure mosaïque soit à l'origine de cette vitesse de croissance élevée. La formation de cette structure serait favorisée par la présence des fines inclusions lors de la croissance des cristaux primaires. L'énergie des « sous-joints » est très faible, mais le diamètre des « sous-cristaux » peut être suffisamment petit pour rendre compte des vitesses de croissance observées expérimentalement. Des essais sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

3. — Choix des inclusions

Nous avons vu (équation 31) que le diamètre limite des cristaux $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$ est inversement proportionnel au volume total des inclusions. Nous devons donc introduire l'élément d'addition sous la forme d'un oxyde supérieur, qui aura un grand volume par cation. D'autre part, cet oxyde ne devra se dissoudre qu'à une température assez élevée (1 250 °C à 1 450 °C), pour avoir une vitesse de croissance du monocristal suffisamment grande. Nous avons le choix entre deux solutions

a) Introduire un cation qui, par suite de son rayon ionique et de sa valence, ne peut passer en solution dans le ferrite que grâce à une agitation thermique importante. Ce cation précipitera dans le monocristal, au cours du refroidissement, sous la forme d'un oxyde plus ou moins complexe.

b) Choisir un oxyde *très stable* dont le réseau ne se détruira qu'à haute température, avec passage du cation en solution dans le ferrite..

Seule la deuxième solution permet d'obtenir des monocristaux exempts de précipités. La recherche des éléments d'addition doit donc se faire parmi les oxydes à chaleur de formation élevée.

Nous donnons, dans le tableau 6, la chaleur de formation de différents oxydes et le rayon ionique des cations correspondants. Ces oxydes semblent pouvoir être utilisés pour servir d'inclusions dans la fabrication de monocristaux de ferrite. Toutefois, les deux terres rares La et Nd risquent de former un précipité au refroidissement, à cause de leur rayon ionique vraisemblablement un peu trop grand pour le réseau de spinelle. Par contre la chaleur de formation relativement basse de Cr_2O_3 et de Ga_2O_3, ainsi que la valence et le rayon ionique des cations correspondants, laissent prévoir une mise en solution dans le ferrite à assez basse température.

Tableau 6. — *Chaleur de formation de différents oxydes pouvant servir d'inclusion pour la fabrication de monocristaux de ferrite, et rayon ionique des cations correspondants. Les rayons ioniques en italique sont de* Pauling, *les autres sont de* Goldschmidt. *Ce tableau n'est pas limitatif, d'autres oxydes dont nous ne connaissons pas les chaleurs de formation peuvent aussi satisfaire aux conditions exposées ci-dessus.*

Oxyde	Chaleur de formation cal/mol	Rayon ionique Å
La_2O_3	457	1,22
Nd_2O_3	435	1,15
Pd_2O_3	412	
Sc_2O_3	407	0,83
Al_2O_3	381-393	0,57
Cr_2O_3	267	0,65
Ga_2O_3	255,5-258	*0,62*
ThO_2	292	1,10
HfO_2	272	0,86
ZrO_2	258,1	0,89
TiO_2	218,7-388,1	0,64
SiO_2	207,8	0,39
Ta_2O_5	480-486	0,73
Nb_2O_5	463-465	*0,70*

Les sept derniers oxydes du tableau 6 peuvent aussi être utilisés comme éléments d'addition pour la fabrication des monocristaux. Mais la valence de ces cations est élevée et il faut s'attendre à des phénomènes d'induction de valence dans le cristal formé.

L'équation (31) montre que, pour un volume relatif total d'inclusions $\frac{\Delta V}{V}$, le diamètre limite $\bar{d}_{3\,\mathrm{lim}}$ des cristaux est proportionnel au rayon r des inclusions. Les conditions de broyage et la finesse des oxydes introduits ont donc une très grande importance. Les cristaux primaires du ferrite seront d'autant plus

petits que les oxydes d'addition seront plus finement broyés, mais les oxydes passeront plus facilement en solution. La température de mise en solution peut en être abaissée. D'autre part, il ne suffit pas d'introduire des oxydes finement broyés, il faut éviter toutes coalescences des inclusions au cours du recuit de formation du ferrite polycristallin.

B. — Réalisation pratique

1. — Chauffage

Le gradient de température dans le cylindre de ferrite peut être réalisé au moyen d'une ou de plusieurs spires ou d'un microfour chauffant localement, par rayonnement, le cylindre de ferrite (fig. 61). On peut

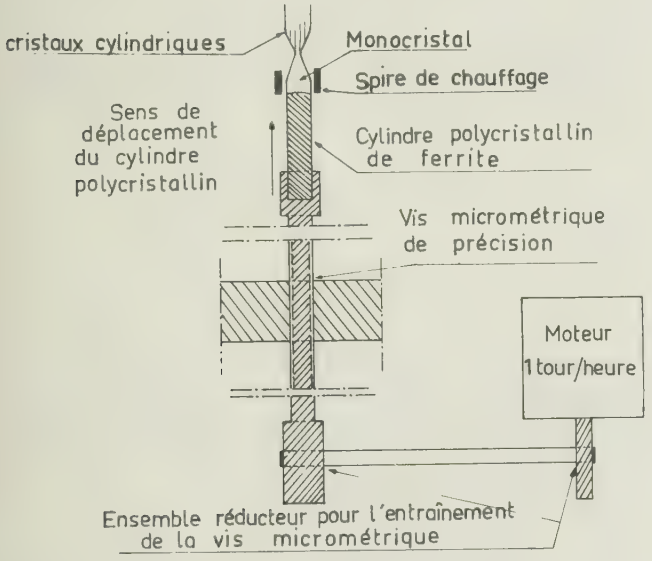


Fig. 61. — Fabrication d'un cylindre monocristallin à l'aide d'une spire unique.

aussi faire parcourir la spire par un courant haute fréquence. Cette dernière méthode présente l'avantage de dissiper plus de calories dans le monocristal (les joints de cristaux augmentent considérablement la résistance du ferrite), ce qui a pour effet d'accroître le gradient de température à l'interface monocristal-polycristal. Mais il faut utiliser un générateur à très haute fréquence, à cause de la résistivité élevée des ferrites. La source d'énergie doit être suffisamment stabilisée pour éviter tout déplacement du front isotherme de mise en solution des inclusions. Il est parfois nécessaire de chauffer l'ensemble de l'échantillon à une température suffisante pour éviter une oxydation trop importante, avec apparition de précipités. Le choix des températures limites d'existence de la phase spinelle, en fonction de la pression partielle d'oxygène, se détermine à l'aide du diagramme de la fig. 67.

2. — Développement d'un germe unique

Le développement d'un germe unique pourrait être obtenu en terminant le cylindre de ferrite par un cône d'angle solide convenable et en commençant le chauffage par le sommet du cône. La faible section initiale augmente la probabilité de ne développer qu'un seul cristal. Une fois le cristal suffisamment développé, il n'y a plus qu'à déplacer l'un par rapport à l'autre, le cylindre de ferrite et la spire chauffante, à la vitesse de croissance adéquate. Le cône a l'inconvénient de réduire le gradient de température. Il est préférable de faire un étranglement dans la section du cylindre (fig. 61), de telle façon que, parmi les cristaux cylindriques formés, un seul continue à se développer après passage de l'étranglement.

Une deuxième méthode consiste à utiliser deux spires indépendantes, coaxiales au ferrite et un élément de chauffage en épingle à cheveux (fig. 62). On

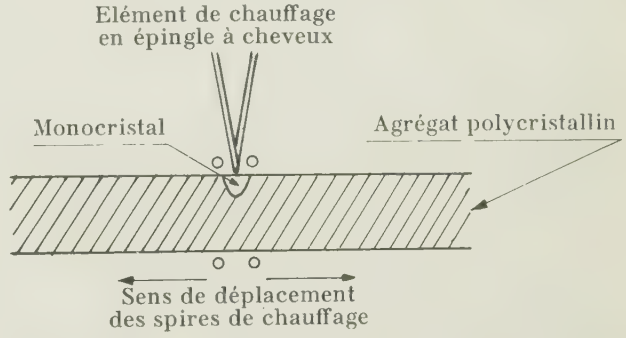


Fig. 62. — Fabrication d'un cylindre monocristallin à l'aide de deux spires.

provoque un point chaud à l'aide de l'élément en épingle à cheveux, puis après développement du cristal, on agrandit le point chaud en chauffant progressivement avec les deux spires. Lorsque le cristal occupe toute la section du cylindre, on éloigne les deux spires l'une de l'autre, à la vitesse de croissance choisie. Cette méthode permet de doubler la vitesse de croissance du monocristal et de fabriquer des cristaux en forme de tore (fig. 63), ou de forme plus complexe.

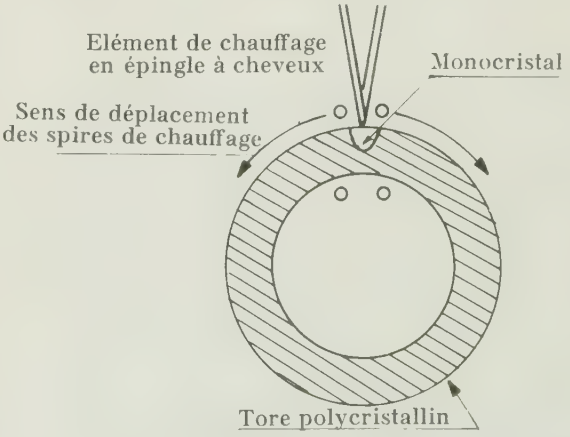


Fig. 63. — Fabrication d'un tore monocristallin par la méthode des deux spires.

Pour éviter le développement de nouveaux cristaux dans les irrégularités de la surface, il peut être utile de polir l'échantillon polycristallin.

3. — Déplacement relatif de l'élément de chauffage et du ferrite

Le déplacement du front isotherme est de quelques dizaines de microns à quelques millimètres heure. Pour la fabrication de monocristaux cylindriques, à l'aide d'une spire de chauffage, nous utilisons pour le déplacement du ferrite un micromètre, entraîné par un moteur à faible vitesse de rotation (1 tour/heure) (fig. 61). Il est aussi possible d'effectuer ce déplacement lent par un système hydraulique. Il est, en effet, essentiel que le déplacement relatif de l'élément de chauffage et du ferrite soit très régulier.

4. — Méthode statique

Pour la fabrication en série de très petits monocristaux de ferrite, par exemple des microtores pour éléments de mémoire magnétique, il est possible d'utiliser une méthode statique. Les microtores sont disposés les uns à côté des autres sur une microfente de chauffage qui forme un point chaud (fig. 64). En

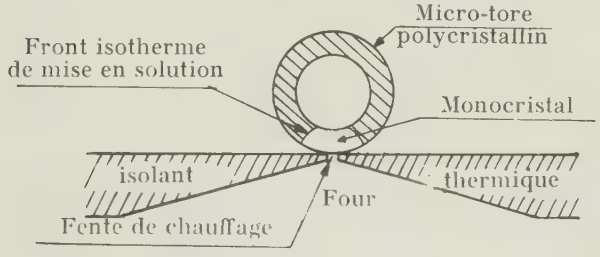


Fig. 64. — Fabrication d'un micro-tore monocristallin par la méthode statique.

augmentant la température de chauffage, le front isotherme de mise en solution s'éloigne du point chaud et finit par parcourir tout le tore qui n'est alors formé que d'un seul cristal.

5. — Monocristaux préorientés

Il est souvent utile de fabriquer des monocristaux d'orientation prédéterminée, par exemple pour avoir un cadre monocristallin dont les directions de facile aimantation sont parallèles aux branches du cadre. Il suffit d'introduire, au moment du matriçage du cadre, un monocristal de ferrite convenablement orienté, puis après frittage à une température inférieure à la température de mise en solution des inclusions, de développer le monocristal introduit, selon la méthode des deux spires (fig. 65).

Le même principe peut être employé pour la fabrication de bicristaux (fig. 66) pour l'étude des propriétés du joint, en fonction des cinq paramètres qui le définissent.

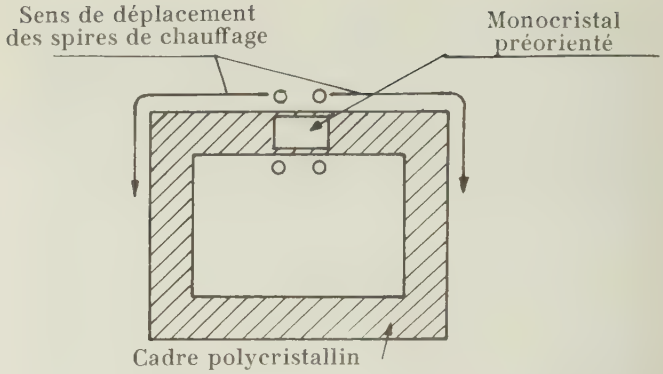


Fig. 65. — Fabrication d'un cadre monocristallin préorienté.

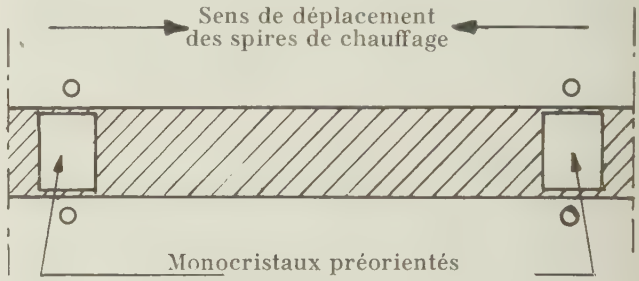


Fig. 66. — Fabrication d'un bicristal.

C. — Avantages de la méthode

La méthode de fabrication de monocristaux, à partir d'un agrégat polycristallin, est en principe applicable à tous les ferrites (spinelles, hexaferrites, perovskites, etc.), quelle que soit leur composition. Mais les courbes de la fig. 60 ne sont valables que pour les ferrites à structures de spinelle.

Dans cette méthode, on utilise ni creuset, ni fondant. Le chauffage local de l'échantillon nécessite peu de puissance et l'appareillage est simple et peu volumineux.

La température de croissance du monocristal est nettement inférieure au point de fusion du ferrite. Il est donc possible d'établir une pression partielle d'oxygène qui équilibre la tension de dissociation du ferrite, sans employer une enceinte sous pression.

La fabrication d'un monocristal peut être interrompue et reprise à n'importe quel moment; il suffit de reprendre l'opération quelques dizaines de microns en arrière du front de mise en solution des inclusions.

La masse de l'élément d'addition introduit est très faible, de l'ordre de 1 millième. Il est possible de fabriquer des monocristaux de même composition, avec des éléments d'addition différents, donc de choisir l'addition en fonction de l'utilisation du monocristal.

Enfin, cette méthode permet de fabriquer, dans des conditions très voisines, des agrégats polycristallins

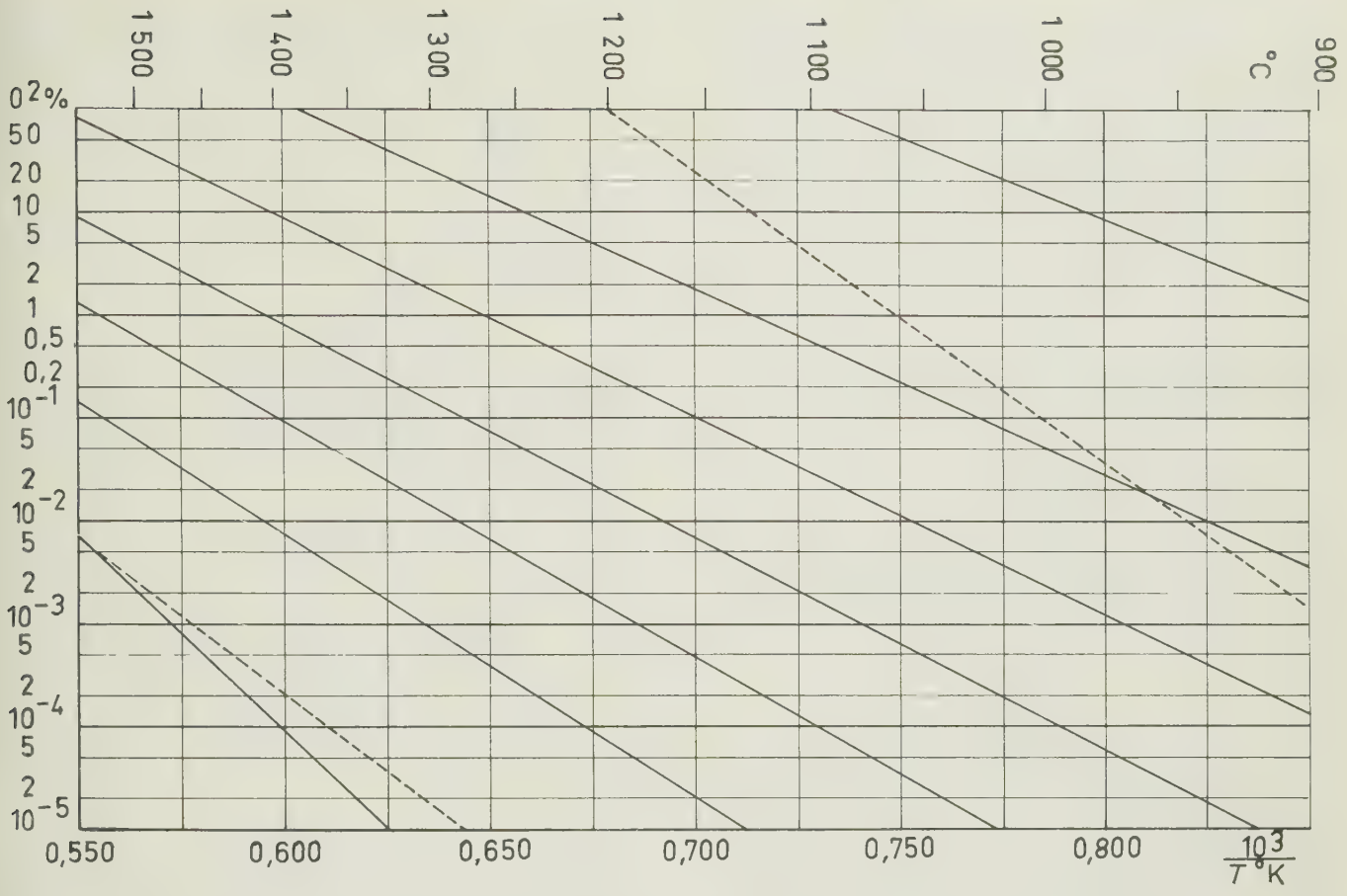


Fig. 67. — Diagramme universel d'équilibre avec l'atmosphère pour les ferrites. Les traits continus correspondent chacun à un même degré d'oxydation du ferrite. Les 2 traits discontinus indiquent les limites d'existence de la phase spinelle pour la composition initiale : 54,6 Fe_2O_3, 29,3 MnO, 16,1 ZnO (en mol. %). (d'après J. M. Blank).

et des monocristaux de composition presque identique.

D. — Fabrication de monocristaux de ferrite de Mn-Zn

Nous avons effectué nos premiers essais de croissance de monocristaux sur un ferrite de composition initiale (en molécules pour cent)

52,5 Fe_2O_3 28,3 MnO 19,2 ZnO

avec 0,1 SiO_2 servant d'inclusions. Pour cette composition, la température du début de mise en solution des inclusions de SiO_2 est de 1 200 °C (fig. 37).

Pour la fabrication des monocristaux on prélève une carotte cylindrique, de $\simeq$ 50 mm de long et 5 mm de diamètre, dans un parallélépipède de ferrite, fritté 4 heures à 1 100 °C, dans une atmosphère d'azote contenant 1 % d'oxygène. Ce cylindre de ferrite est déplacé (fig. 61) à la vitesse de 50 microns/heure, dans un micro-four dont le gradient de température à 1 200 °C est de $\simeq$ 150°/mm. Le micro-four est formé par un tube cylindrique, en platine à 25 pour cent d'iridium, chauffé par haute fréquence. Les dimensions du tube sont :

long = 9 mm, $\varnothing_{int.}$ = 6 mm, $\varnothing_{ext.}$ = 7 mm

Dans ces conditions, les cristaux se développent en sens inverse du déplacement du cylindre de ferrite. Après passage dans la zone de gradient maximal, à 1 200 °C, le cylindre de ferrite est formé de cristaux de $\simeq$ 1 mm de diamètre et d'une longueur correspondant à l'avance de l'échantillon.

A la vitesse de croissance de 50 microns/heure, le monocristal conserve la porosité de l'agrégat polycristallin. Les pores, de forme géométrique assez bien définie, sont allongés dans le sens de la croissance du monocristal (fig. 68, pl. h. t. X). Il est certainement possible d'éliminer les pores, en réduisant la vitesse de croissance du monocristal ; mais il semble plus avantageux d'utiliser un agrégat polycristallin sans pores, préparé par frittage sous pression.

La micrographie (fig. 69, pl. h. t. X) met en évidence le front de croissance de deux monocristaux adjacents. La présence du joint, entre les deux monocristaux, modifie de façon importante le front de croissance. Le retard de croissance dans la région du

joint favorise la formation de nouveaux germes. Ce défaut disparaît dès qu'il n'y a plus qu'un cristal dans toute la section du cylindre.

Nous avons encore des détails technologiques à mettre au point, mais nos premiers essais montrent que la méthode permet bien de fabriquer des monocristaux de ferrite, à l'état solide, à partir d'un agrégat polycristallin.

Annexe A

Nombre moyen n de côtés par face

A partir de la relation d'Euler

$$S - A + F - N = 1 \qquad (33)$$

qui relie, dans un assemblage compact, le nombre de polyèdres N aux nombres : F de faces, A d'arêtes et S de sommets existant dans cet assemblage; Smith détermine le nombre statistique des côtés par face de la manière suivante. Puisque nous avons trois faces par arête

$$A = \frac{1}{3} \sum n F_n ;$$

F_n étant le nombre de faces (ou polygones) de n côtés.

Comme quatre arêtes se rencontrent à chaque sommet et qu'une arête joint 2 sommets :

$$A = 2S$$

et

$$S = \frac{1}{6} \sum n F_n . \qquad (34)$$

Par substitution la relation d'Euler (33) s'écrit

$$\frac{1}{6} \sum n F_n - \frac{1}{3} \sum n F_n + F = N + 1,$$

$$\Sigma (6 - n) F_n = 6 (N + 1)$$

ou, en posant

$$\bar{\bar{n}} = \frac{\Sigma n F_n}{F} = \text{nombre moyen de côtés par face},$$

$$(6 - \bar{\bar{n}}) F = 6 (N + 1) ,$$

en multipliant les deux membres par $\left(\frac{\bar{\bar{n}}}{6}\right)$ et en tenant compte de la relation (34)

$$S = \frac{\bar{\bar{n}} F}{6} = \frac{6 \bar{\bar{n}} (N + 1)}{6 (6 - \bar{\bar{n}})} .$$

Pour N grand cette relation s'écrit

$$\frac{S}{N} = \frac{\bar{\bar{n}}}{6 - \bar{\bar{n}}} . \qquad (35)$$

L'énergie interfaciale doit être minimum. L'aire interfaciale minimum correspond au maximum possible de faces par polyèdre, compatible avec les conditions d'équilibre des tensions et la nécessité de réaliser un assemblage compact. Ce qui revient à trouver le nombre maximum possible $\frac{S}{N}$ de sommets par polyèdre. Smith a trouvé, en tenant compte de conditions non topologiques [21], que le maximum possible de $\frac{S}{N}$ est égal à 6. En posant $\frac{S}{N} = 6$ dans l'équation (35), on trouve

$$\bar{\bar{n}} = 5 + \frac{1}{7} = 5{,}143 . \qquad (36)$$

Le nombre moyen $\bar{\bar{n}}$ de côtés par face peut aussi se déduire de l'angle moyen de 109°29′16″ que doivent faire entre elles les arêtes satisfaisant aux conditions d'équilibre des tensions

$$\bar{\bar{n}} = \frac{2\pi}{109°29'16''} = 5{,}11 .$$

Annexe B

Calcul de la moyenne arithmétique m_3 des diamètres de cristaux

$\bar{d}_3 = b^{\bar{z}_3} = \text{antilog} \frac{\bar{z}_3}{10}$ est la moyenne géométrique des diamètres de cristaux exprimés en microns. Le calcul de la moyenne arithmétique m_3 est effectué en utilisant les notations des paragraphes II.C.4 et II.C.6 :

$$m_3 = \frac{\Sigma d_{3i} \cdot y_{3i}}{\Sigma y_{3i}} = \frac{\Sigma b^{z_{3i}} \cdot y_{3i}}{\Sigma y_{3i}} .$$

Or, par suite de la distribution logarithmo-normale des diamètres de cristaux

$$\frac{1}{N_3} = \sum y_{3i} \simeq \frac{1}{\sigma_3 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{(z_3 - \bar{\bar{z}}_3)^2}{2 \sigma^2} dz_3 = 1$$

d'où

$$m_3 = \frac{\Sigma b^{z_{3i}} y_{3i}}{N_3} \simeq \frac{1}{\sigma_3 \sqrt{2\pi}} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[\frac{-(z_3 - \bar{\bar{z}}_3)^2}{2 \sigma^2} + z_3 \ln b \right] dz \qquad (37)$$

La fonction $b^{z_{3i}} \cdot y_{3i}$ présente un maximum pour

$$z_3 = \bar{\bar{z}}_3 + \sigma_3^2 \ln b = Z ;$$

remplaçons $\bar{\bar{z}}_3$ par $Z - \sigma_3^2 \ln b$ dans l'équation (37). Il vient

$$m_3 = b^{\left(Z - \frac{\bar{\bar{z}}_3^2 \ln b}{2}\right)} \times \left[\frac{1}{\sigma_3 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{(-z_3 - Z)^2}{2 \sigma_3^2} dz \right]$$

L'expression entre crochets est égale à 1. En remplaçant Z par $\bar{\bar{z}}_3 + \sigma_3^2$ ln b nous obtenons la valeur de la moyenne arithmétique

$$m_3 = b^{\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)} = 10^{\left(\frac{\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}115\,\sigma_3^2}{10}\right)} \text{ en microns.} \quad (11)$$

Annexe C

Diamètre $d_{3v\max}$ ou $z_{3v\max}$ des cristaux occupant le plus grand volume

Le volume $v_{d_{3i}}$ de l'ensemble des cristaux de diamètre d_{3i} appartenant à une population de répartition logarithmo-normale,

$$V_{d_{3i}} = \frac{\pi b^{3z_{3i}} \cdot y_{3i}}{6}$$

$$= \frac{\pi N_3}{6\,\sigma_3\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(z_3 - \bar{\bar{z}}_3)^2}{2\sigma_3^2} + 3 z_3 \ln b\right] \Delta z_{3i} \quad (38)$$

(Δz_{3i} étant l'intervalle de la classe considérée) passe par un maximum pour le diamètre de cristal

$$d_{3v\max} = b^{(\bar{\bar{z}}_3 + 3\sigma \ln b)} = 10^{\left(\frac{\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}69\,\sigma_3^2}{10}\right)} \text{ en microns.} \quad (12)$$

Annexe D

Volume relatif de l'ensemble des cristaux de diamètre inférieur ou supérieur a un diamètre critique

En posant

$$d_{3v\max} = b^{(\bar{\bar{z}}_3 + 3\sigma_3^2 \ln b)} = b^X$$

et en remplaçant $\bar{\bar{z}}_3$ par $X - 3\sigma_3^2 \ln b$ dans l'équation (38) du paragraphe précédent, il vient

$$V_{d_{3i}} = \frac{\pi b^{3z_{3i}} \cdot y_{3i}}{6} = N_3 \frac{\pi}{6} b^{3\left(X - \frac{3\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)} \times \left[\frac{1}{\sigma_3\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(z_3 - X)^2}{2\sigma_3^2}\right] \Delta z \,. \quad (39)$$

Dans le troisième membre de cette équation, l'expression entre crochets est une fonction de Gauss de même écart quadratique moyen σ_3 que la fonction de répartition des diamètres de cristaux $y = f(z_3)$, et de médiane $X = (\bar{\bar{z}}_3 + 3\sigma_3^2 \ln b)$

et

$$\frac{\pi}{6} b^{3\left(X - \frac{3\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)} = \frac{\pi}{6} b^{3\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{3\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)} = b^{3(\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}345\,\sigma_3^2)} = m_{3v} \quad (40)$$

est le volume moyen m_{3v} (moyenne arithmétique) des cristaux.

L'équation (39) peut donc s'écrire sous la forme

$$V_{d_{3i}} = N_3 \cdot m_{3v} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{t^2}{2} \Delta t \,, \quad (41)$$

$t = \dfrac{z_3 - (\bar{\bar{z}}_3 + 3\sigma_3^2 \ln b)}{\sigma_3} = \dfrac{z_3 - \bar{\bar{z}}_3 - 0{,}69\,\sigma_3^2}{\sigma_3}$ étant la variable réduite de la fonction de Gauss, et $N_3 \cdot m_{3v}$ le volume total des cristaux.

On obtient le volume relatif de l'ensemble des cristaux de diamètre inférieur ou supérieur au diamètre critique $d_{3cp} = b^{z_{3cp}}$ en intégrant la fonction de Gauss entre $-\infty$ et d_{3cp} ou entre d_{3cp} et $+\infty$:

$$\underset{-\infty}{\overset{z_{3cp}}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t_{(z_{3cp})}} \exp - \frac{t^2}{2} \mathrm{d}t$$

$$\underset{z_{3cp}}{\overset{+\infty}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{t_{(z_{3cp})}}^{+\infty} \exp - \frac{t^2}{2} \mathrm{d}t \,. \quad (13)$$

Annexe E

Longueur moyenne $\bar{\bar{l}}$ d'intersection d'une droite par les joints des cristaux

La longueur moyenne d'intersection $\bar{\bar{l}}$ peut se déterminer directement sur la microphotographie (méthode de l'intercept § II. C. 1.), puisque les valeurs trouvées dans un plan sont identiques à celles que l'on pourrait obtenir en traversant les cristaux par des droites, les cristaux étant supposés orientés parfaitement au hasard. Avec nos conventions d'indices, nous avons

$$\bar{\bar{l}} = \frac{\Sigma l_{1i} \cdot y_{1i}}{N_1} = \frac{\Sigma l_{2i} \cdot y_{2i}}{N_2} = \frac{\Sigma l_{3i} \cdot y_{3i}}{N_3} \,. \quad (42)$$

Il est nécessaire, pour calculer $\bar{\bar{l}}$ à partir des relations ci-dessus, de mesurer séparément chaque élément de droite l_{2i}, la présence des pores ou de plusieurs phases ne permettant pas l'emploi d'une méthode intégrale. Il est donc avantageux de tirer $\bar{\bar{l}}$ des valeurs de $\bar{\bar{z}}_3$ et σ_3 que nous avons déjà calculées (§ II. D. 4.).

Posons :

$\bar{l}_{3i}$ = longueur moyenne d'intersection d'une droite par un seul cristal de diamètre $d_{3i} = b^{z_{3i}}$
$\bar{l}_{3i}$ dépend de la forme et du volume V du cristal,

$$\bar{l}_{3i} = \frac{V_{3i}^{1/3}}{f_2} = \frac{\bar{l}}{f_2} \frac{\pi^{1/3}}{6} b^{z_{3i}} \,,$$

f_2 étant un facteur de forme du polyèdre représentant le cristal ;
P_{3i} = aire de la projection de ce cristal sur un plan normal aux droites d'intersection ;
y_{3i} = nombre de cristaux de diamètre $b^{z_{3i}}$.

Avec ces notations, la longueur moyenne d'intersection $\bar{\bar{l}}$ a pour expression

$$\bar{\bar{l}} = \frac{\Sigma l_{3i} \cdot P_{3i}\, y_{3i}}{\Sigma P_{3i}\, y_{3i}} = \frac{1}{f_2} \cdot \frac{\pi^{1/3}}{6} \frac{\Sigma b^{z_{3i}} \cdot k b^{2z_{3i}} \cdot y_{3i}}{\Sigma k b^{2z_{3i}} \cdot y_{3i}}$$

$$= \frac{1}{f_2} \frac{\pi^{1/3}}{6} \frac{\Sigma b^{3z_{3i}} \cdot y_{3i}}{\Sigma b^{2z_{3i}} \cdot y_{3i}} \qquad (43)$$

k étant un facteur qui dépend de la forme du polyèdre.

De la même manière que nous avons calculé $\Sigma b^{z_{3i}} \cdot y_{3i}$ dans l'annexe B, on obtient

$$\Sigma b^{3z_{3i}}\, y_{3i} = N_3 \cdot b^{3\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{3\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)}. \qquad (44)$$

$$\Sigma b^{2z_{3i}}\, y_{3i} = N_3 \cdot b^{2\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{2\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)}, \qquad (45)$$

Par substitution de (44) et (45) dans l'équation (43), il vient

$$\bar{\bar{l}} = \frac{1}{f_2}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} b^{\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{5\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)}. \qquad (46)$$

Pour le dodécaèdre pentagonal $f_2 = 1{,}33$ (2)

$$\bar{\bar{l}} = 0{,}606\, b^{(\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}575\sigma_3^2)} \text{ en microns.} \qquad (14)$$

Nous avons calculé la longueur moyenne d'intersection $\bar{\bar{l}}$ pour le ferrite de Ni-Zn (fig. 3) qui nous a servi d'exemple dans les paragraphes précédents;

$$\bar{\bar{l}} = 0{,}606\, b^{(6{,}5 + 0{,}575 \times 1{,}52)} = 3{,}64 \text{ microns.}$$

La détermination directe de $\bar{\bar{l}}$ en traçant des droites parallèles sur les micrographies et en mesurant la longueur des segments de droite limités par les joints de grains, nous a donné

$$\bar{\bar{l}} = \frac{\Sigma\, l_{2i} \cdot y_{2i}}{N_2} = \frac{3275{,}7}{887{,}5} = 3{,}69 \text{ microns.}$$

Les mêmes micrographies ont servi à la détermination directe de $\bar{\bar{l}}$ et au calcul de $\bar{\bar{z}}_3$ et de σ_3. L'accord entre ces deux résultats est très bon.

Annexe F

Aire totale S_j des joints de cristaux par unité de volume

L'aire totale A_t d'un ensemble de cristaux suivant une répartition logarithmo-normale est

$$A_t = k' \Sigma\, b^{2z_{3i}} \cdot y_{3i} = k' \cdot N_3 \cdot b^{2\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{2\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)}, \qquad (47)$$

k' étant un coefficient qui dépend de la forme du polyèdre.

Le volume total V_t de ces mêmes cristaux se calcule à partir du volume moyen m_{3v}, équation (40),

$$V_t = N_3 \cdot m_{3v} = N_3 \frac{\pi}{6} b^{3\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{3\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)}. \qquad (48)$$

Puisque les joints appartiennent toujours à deux cristaux, l'aire totale S_j par unité de volume a pour expression

$$S_j = \frac{A_t}{2V_t} = \frac{1}{2} \frac{k'}{\frac{\pi}{6}} b^{-\left(\bar{\bar{z}}_3 + \frac{5\sigma_3^2 \ln b}{2}\right)}. \qquad (49)$$

Pour le dodécaèdre pentagonal $\frac{1}{2} \frac{k'}{\frac{\pi}{6}} = 3{,}29$,

$$S_j = 3{,}29\, b^{-(\bar{\bar{z}}_3 + 0{,}575\sigma_3^2)}. \qquad (15)$$

Bibliographie

[1] J. M. Blank, *J. Phys.*, S**32**, 1961, 378S-9S.

[2] A. Braun, *Rev. de Métal.*, **52**, 1955, 676-90.

[3] D. G. Cole, P. Feltham et E. Gillam, *Proc. phys. Soc.*, **67 B**, 1954, 97-105.

[4] C. H. Desch, *J. Inst. Metals*, **22**, 1919, 241.

[5] E. B. Ferrell, *Industr. Quality Control*, **15**, 1958, 12-15.

[6] P. Feltham, *Acta Metallurg.*, **5**, 1957, 97-105.

[7] Ch. Guillaud et M. Paulus, C. R. Acad. Sci. Fr., **242**, 1956, 2525-8, 1 pl. h. t.

[8] Ch. Guillaud, M. Paulus et R. Vautier, C.R. Acad. Sci. Fr., **242**, 1956, 2712-5.

[9] Ch. Guillaud, G. Villers, A. Marais et M. Paulus, Congrès International sur la Physique de l'Etat Solide, Bruxelles, juin 1958 (Solid State Physics, 1960, V.3, pp. 71-90).

[10] J. Hornstra, *Physica*, **27**, 1961, 342-50.

[11] F. C. Hull et W. J. Houk, *J. Metals*, **5**, 1953, 565-72.

[12] Lord Kelvin, *Philos. Mag.*, **24**, 1887, 503-14.

[13] D. Mc Lean, Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford, 1957.

[14] E. B. Matzke, *Amer. J. Bot.*, **33**, 1946, 58-80.

[15] Mc. F. Mood, Introduction to the Theory of statistics, Mc Graw-Hill Book Company, 1950, 387.

[16] M. Paulus, Recherche d'un matériau à cycle rectangulaire dans le système Fe_2O_3-Mn O-Mg O. Thèse d'ingénieur C.N.A.M., juin 1955.

[17] M. Paulus et F. Reverchon, *J. Phys. Radium*, **22**, suppl. n° 6, 1961.

[18] E. Scheil, *Z. Metallkde*, **27**, 1935, 199-208.

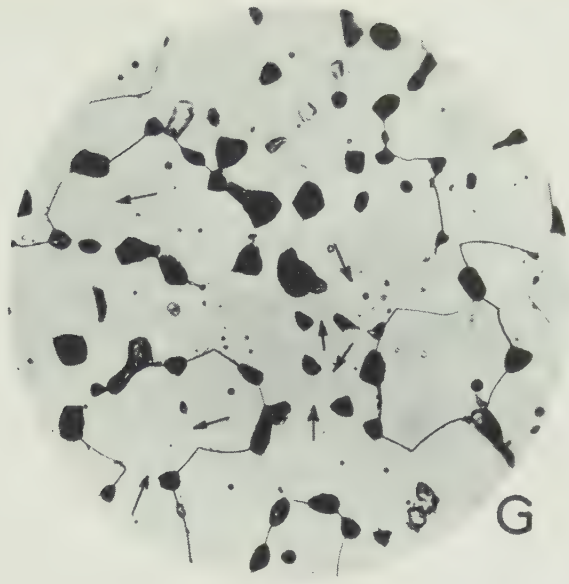
[19] E. Scheil et H. Wurst, *Z. Metallkde*, **28**, 1936, 340-3.

[20] C. S. Smith, Metal. Interfaces (Amer. Soc. Met., Cleveland), 1952, 65-113.

[21] C. S. Smith, *Acta Metal.*, **1**, 1953, 295-300.

[22] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **34 B**, 1936, 309-16.

[23] W. M. Williams et C. S. Smith, *J. Metals*, **194**, 1952, 755-65.



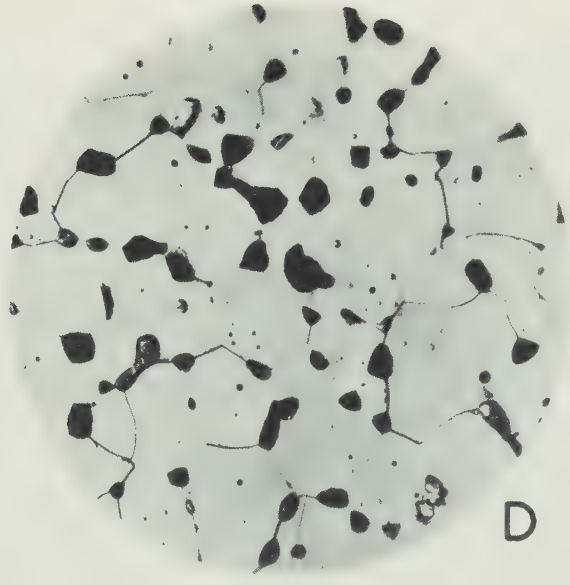


Fig. 4. — Ferrite de Ni-Zn recuit 30 heures à 1 425 °C. Attaque par bombardement ionique. Grossissement × 500. Comparaison de l'éclairage normal G et de l'éclairage oblique D. Les flèches indiquent la position des joints qui n'ont pas été révélés par l'attaque ionique.

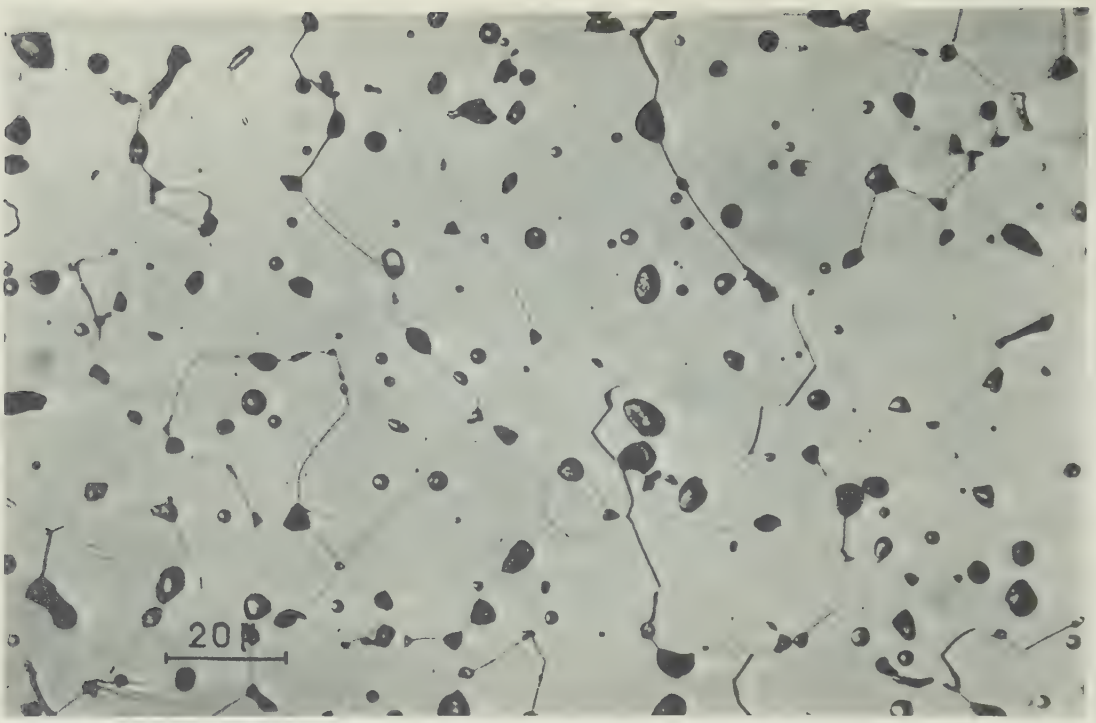


Fig. 28. — Ferrite de Ni-Zn fritté à 4 heures, à 1 425 °C, dans l'oxygène pur — poli et attaqué par bombardement ionique — grossissement × 750.

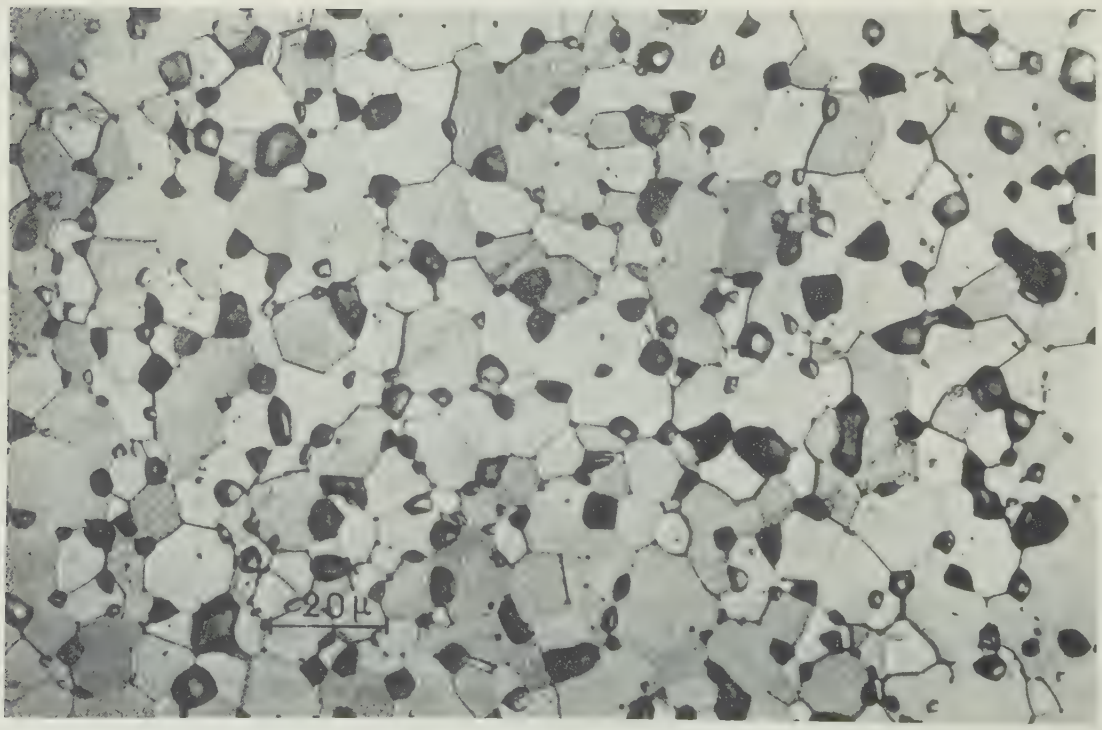


Fig. 29. — Ferrite de Mn-Zn fritté 30 heures, à 1 225 °C, dans une atmosphère d'azote à 1 % d'oxygène — poli et attaqué chimiquement — grossissement × 750.

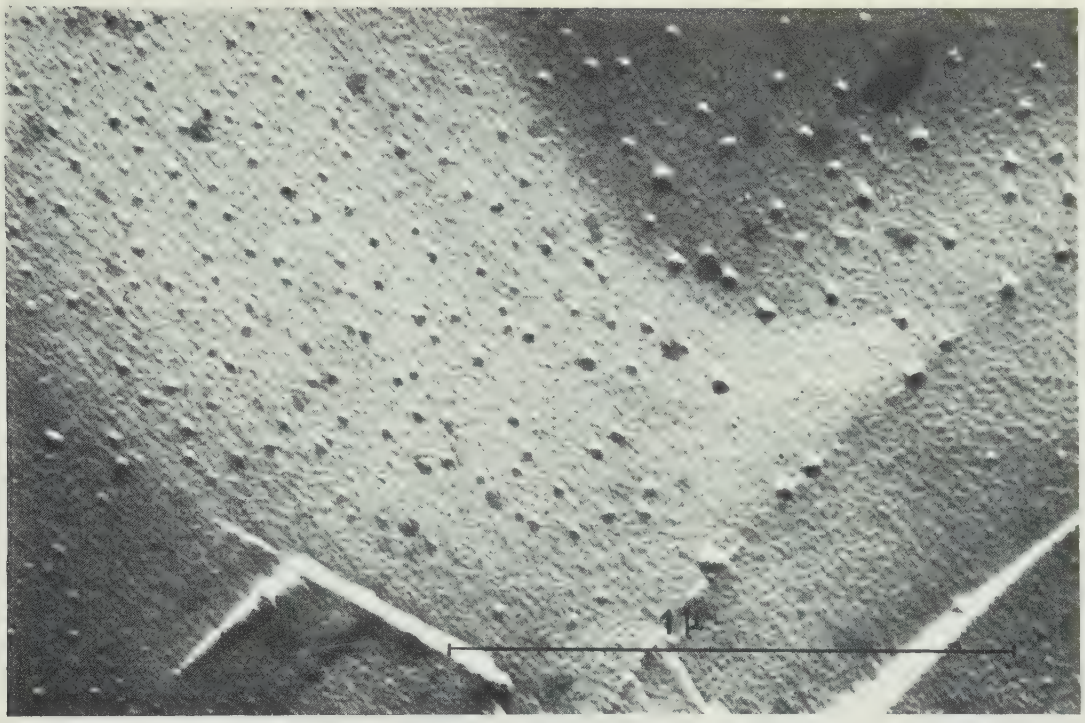


FIG. 32. — Ferrite de Mn-Zn + 0,042 % SiO_2 recuit 4 heures à 1 200 °C dans $N_2 + 1$ % O_2 — microfractographie — réplique carbone-platine — grossissement × 75 000.

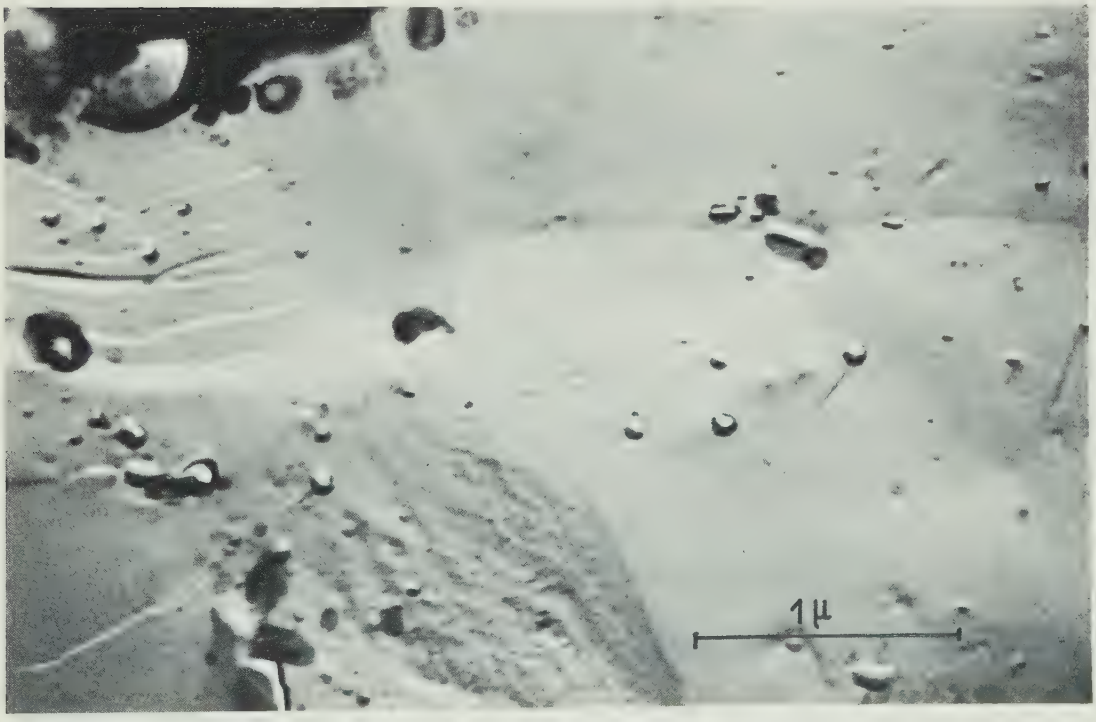


Fig. 33. — Ferrite de Mn-Zn + 0,2 % SiO_2 recuit 4 heures à 1 100 °C dans $N_2 + 1$ % O_2 — microfractographie — réplique carbone-platine — grossissement × 34 500.

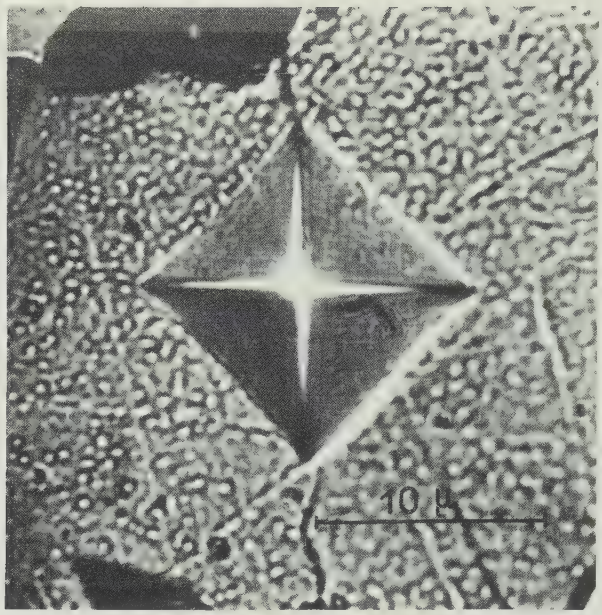


FIG. 35. — Empreinte de microdureté dans un ferrite de Mn-Zn recuit 30 heures à 1 425 °C dans $N_2 + 1\ \%\ O_2$. Charge : 66 grammes. Grossissement × 3 000.

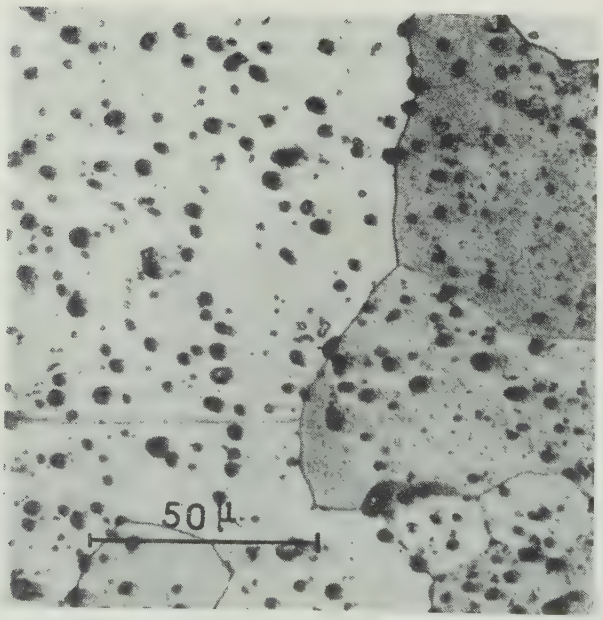


FIG. 36. — Ferrite de Mn-Zn + 0,2 % de SiO_2 recuit 4 heures à 1 250 °C dans $N_2 + 1\ \%\ O_2$ Grossissement × 600.

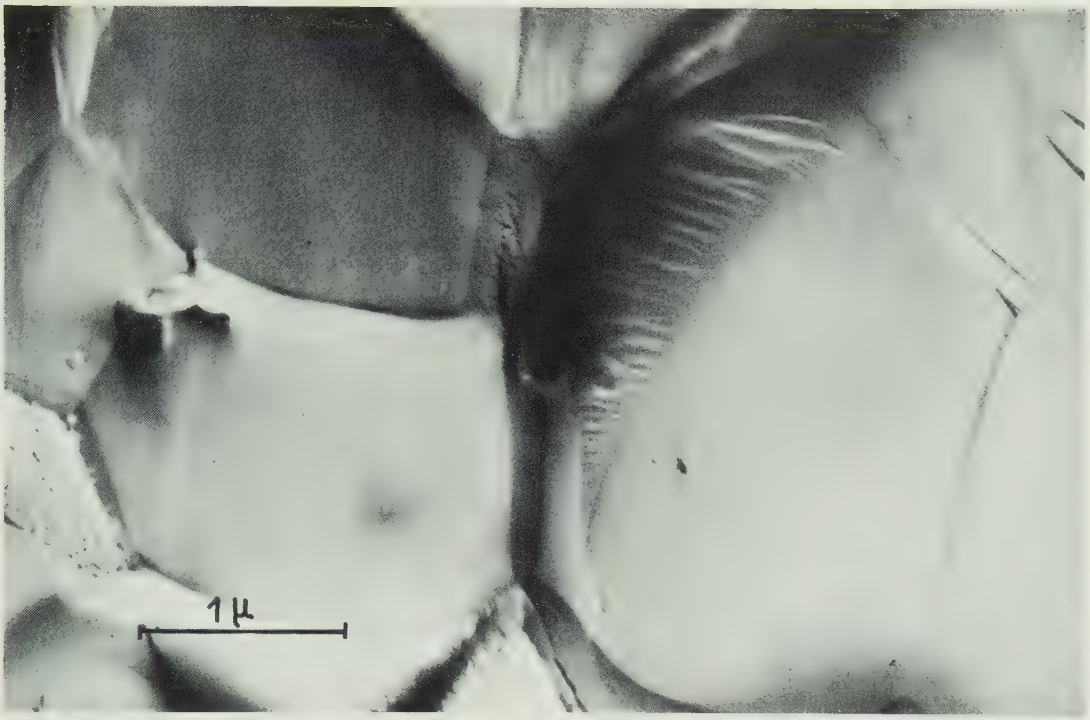


FIG. 39. — 0 Cr_2O_3, 51 Fe_2O_3, 18 Ni O, 31 Zn O recuit 4 heures à 1 250 °C dans l'oxygène pur — microfractographie — réplique carbone-platine — grossissement × 27 000.

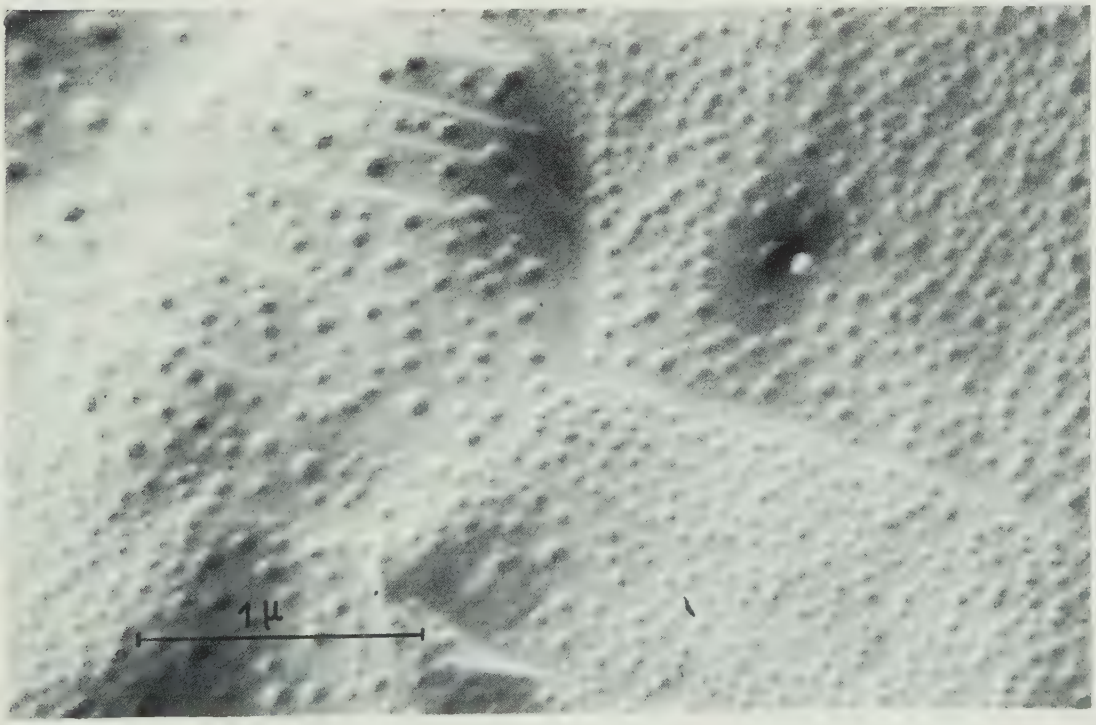


FIG. 40. — 5 Cr_2O_3, 46 Fe_2O_3, 18 Ni O, 31 Zn O recuit 4 heures à 1 250 °C dans l'oxygène pur — microfractographie — réplique carbone-platine — grossissement × 37 500.

FIG. 41. — 10 Cr_2O_3, 41 Fe_2O_3, 18 Ni O, 31 Zn O recuit 4 heures à 1 250 °C dans l'oxygène pur — microfractographie — réplique carbone-platine — grossissement × 27 000.
Inclusions non dissoutes.

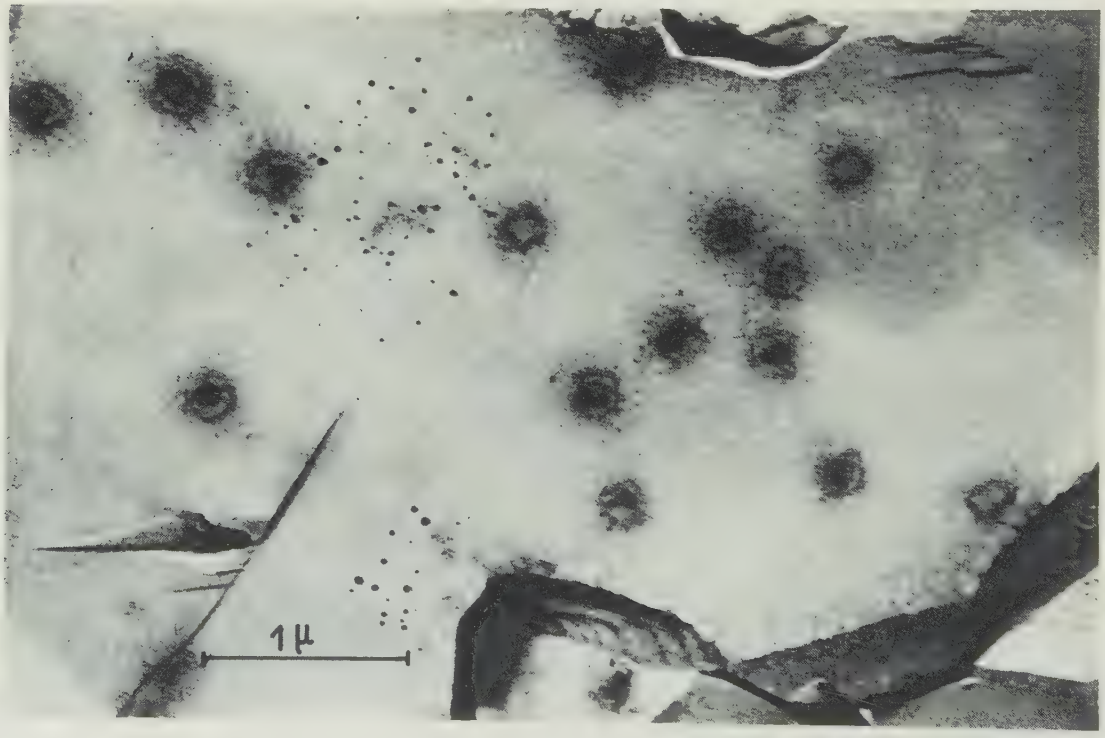


FIG. 42. — 10 Cr_2O_3, 41 Fe_2O_3, 18 Ni O, 31 Zn O recuit 4 heures à 1 250 °C dans l'oxygène pur — microfractographie — réplique carbone-platine — grossissement × 27 000.
Dissolution incomplète des inclusions.

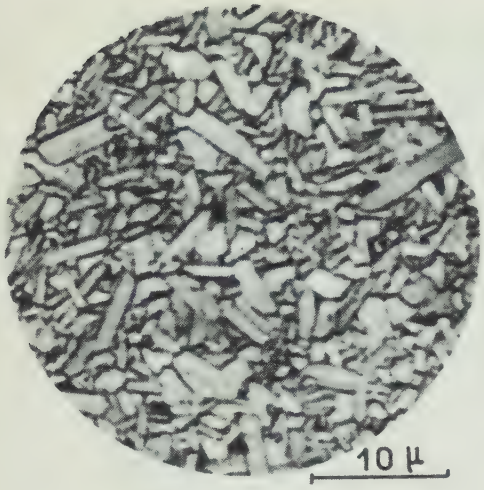


FIG. 43. — 85 Fe_2O_3, 15 Ba O recuit 15 mn dans l'air à 1 250 °C, grossissement × 2 000, surface polie et attaquée.

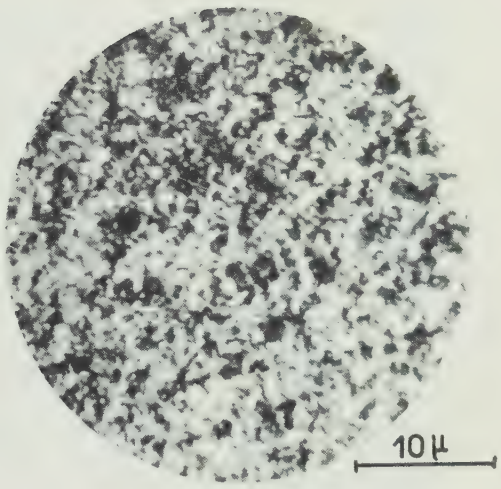


FIG. 44. — 3 La_2O_3, 82 Fe_2O_3, 15 Ba O recuit 15 mn dans l'air à 1 250 °C, grossissement × 2 000, surface polie et attaquée.

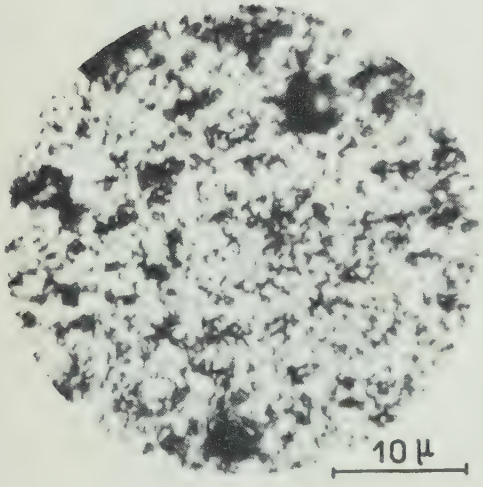


FIG. 45. — 3 Al_2O_3, 82 Fe_2O_3, 15 Ba O recuit 15 mn dans l'air à 1 250 °C, grossissement × 2 000.

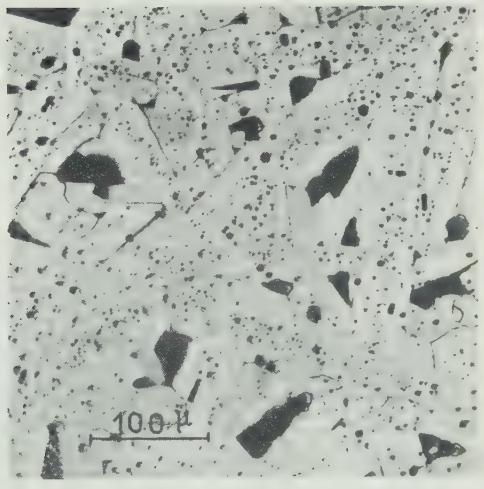


FIG. 46. — 3 Al_2O_3, 82 Fe_2O_3, 15 Ba O recuit 15 mn dans l'air à *1 350 °C*, grossissement × *200*.

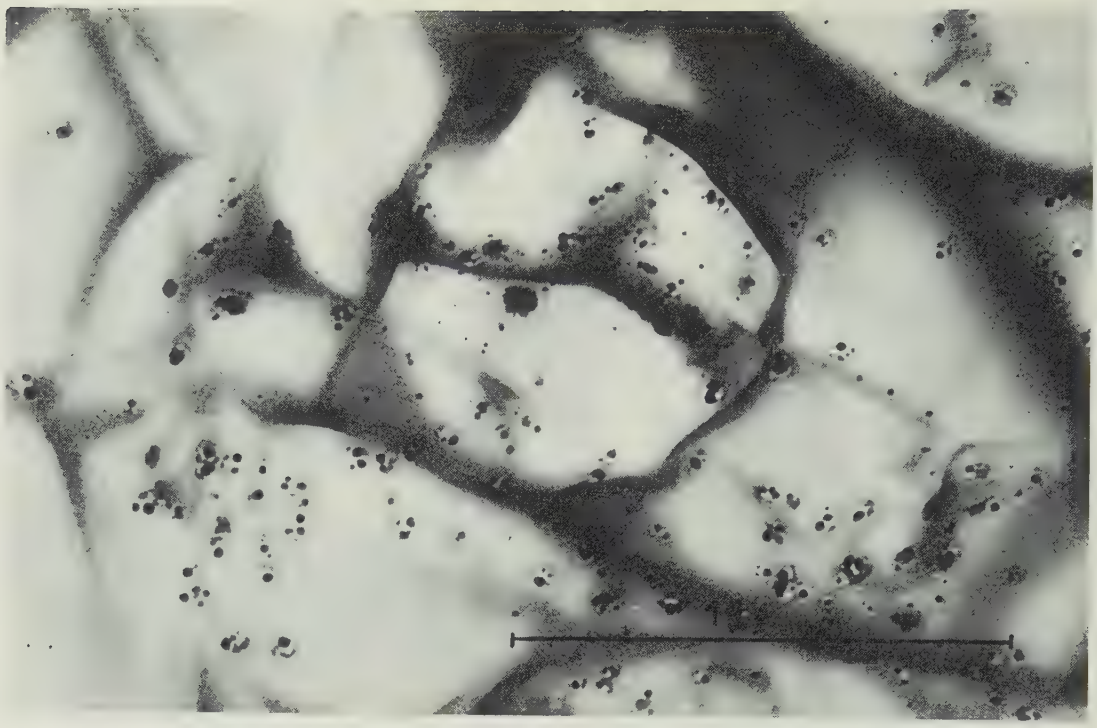


FIG. 47. — 3 Al_2O_3, 82 Fe_2O_3, 15 Ba O, recuit 15 mn dans l'air à 1 250 °C, microfractographie, réplique carbone-platine, grossissement × 66 000.

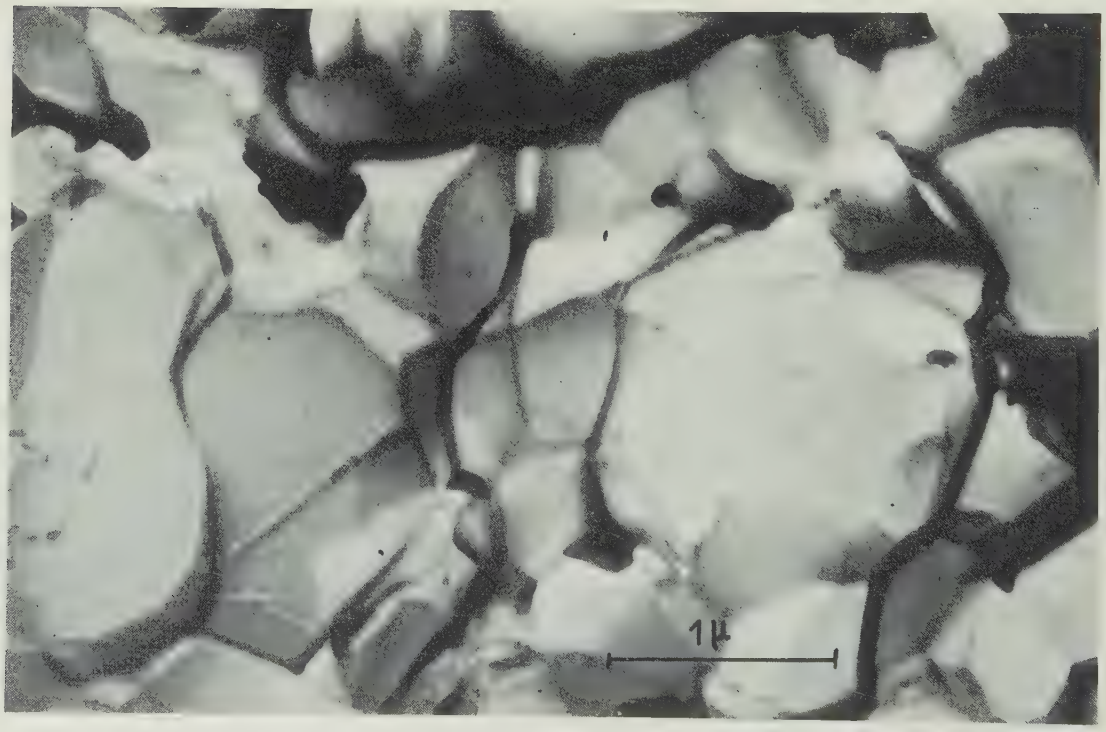


FIG. 48. — 3 Cr_2O_3, 82 Fe_2O_3, 15 Ba O, recuit 15 mn dans l'air à 1 250 °C, microfractographie, réplique carbone-platine, grossissement × 30 000.

FIG. 54. — Ferrite de Mn-Zn, chauffé à 1 000 °C et trempé immédiatement, microfractographie, réplique carbone-platine, grossissement × 28 000.

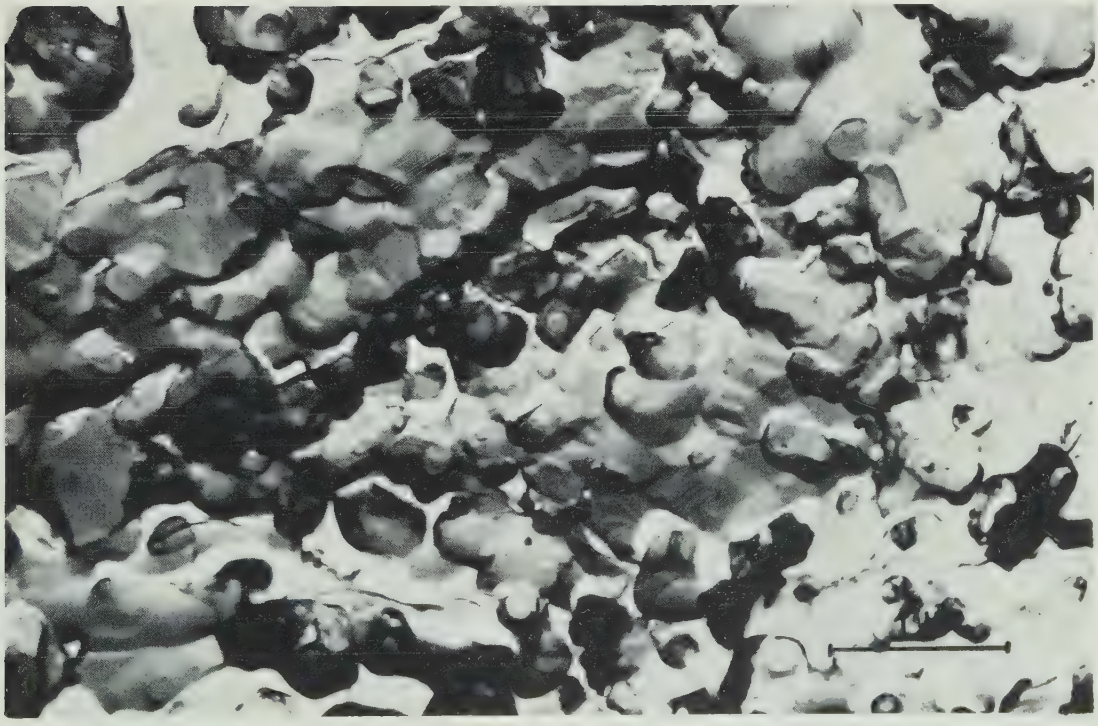


FIG. 55. — Ferrite de Mn-Zn + 0,12 % de CO_3Ca, chauffé à 1 000 °C et trempé immédiatement, microfractographie, réplique carbone-platine, grossissement × 25 500.

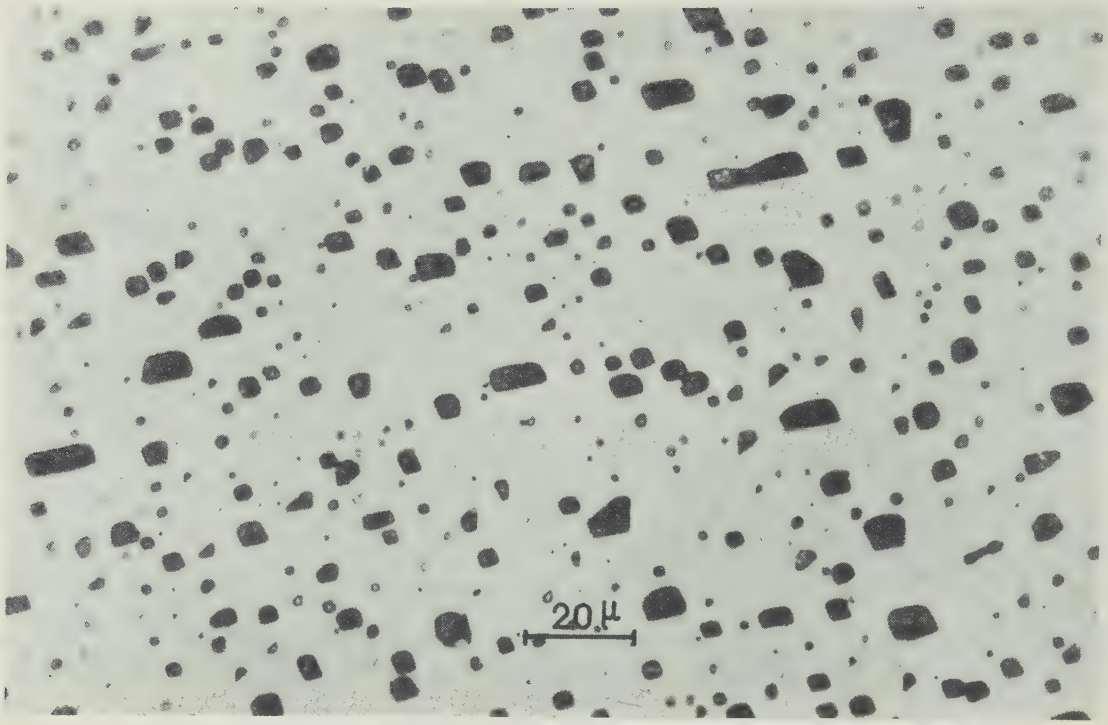


FIG. 68. — Ferrite de Mn-Zn + 0,1 % SiO_2, allongement des pores dans un monocristal, gradient de température $\simeq$ 150°/mm, vitesse de croissance 50 microns/heure, direction de croissance parallèle au grand côté de la micrographie, grossissement × 700, surface polie et attaquée par bombardement ionique.

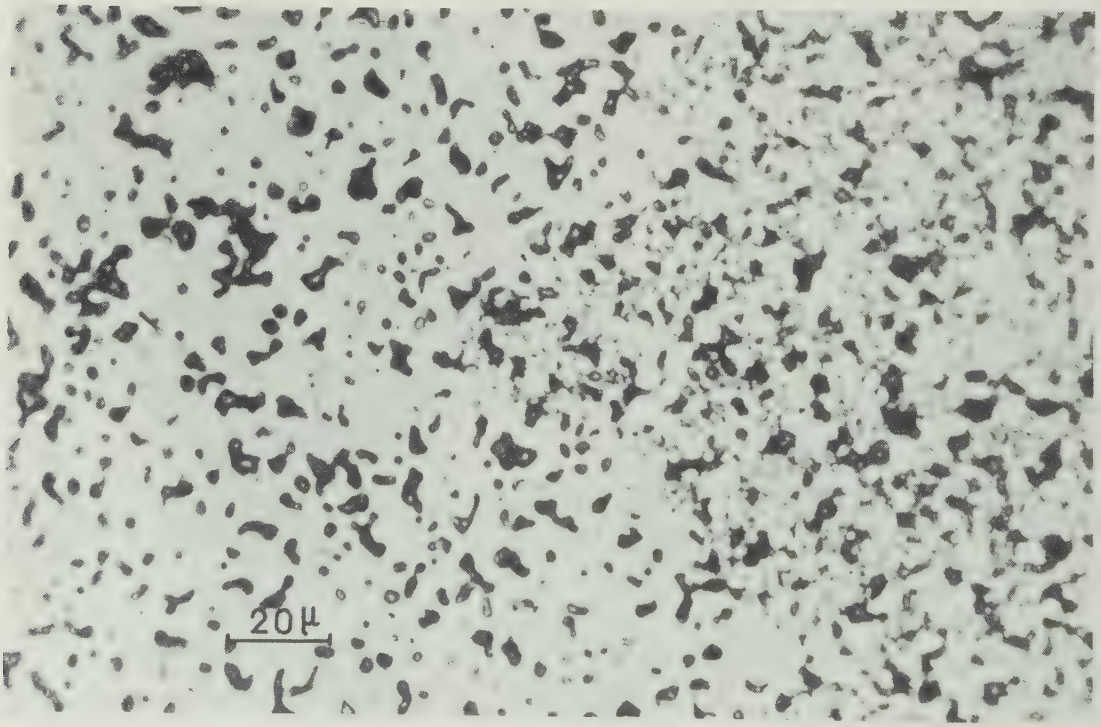
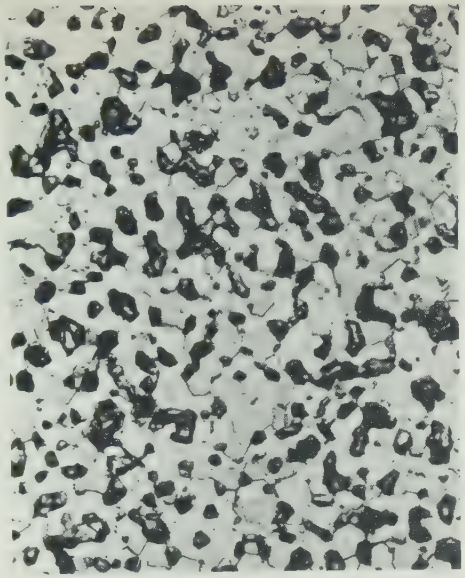
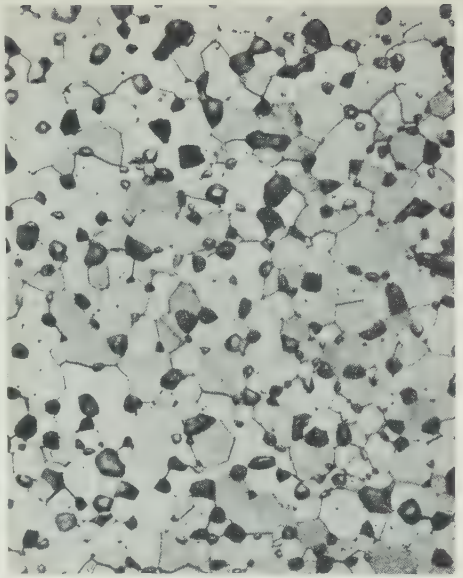


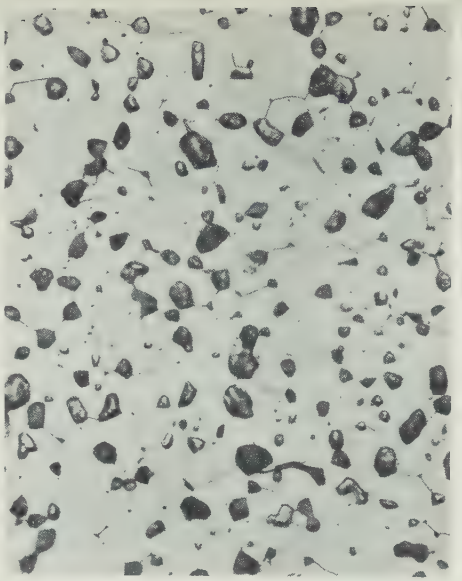
FIG. 69. — Ferrite de Mn-Zn + 0,1 % SiO_2, front de croissance de deux monocristaux adjacents, gradient de température $\simeq$ 150°/mm, vitesse de croissance 50 microns/heure, direction de croissance parallèle au grand côté de la micrographie, grossissement × 700, surface polie et attaquée par bombardement ionique.



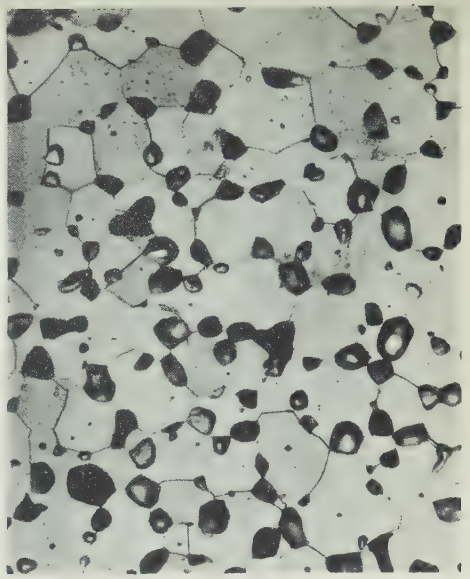
e) 1125 °C — 30 h



f) 1225 °C — 30 h

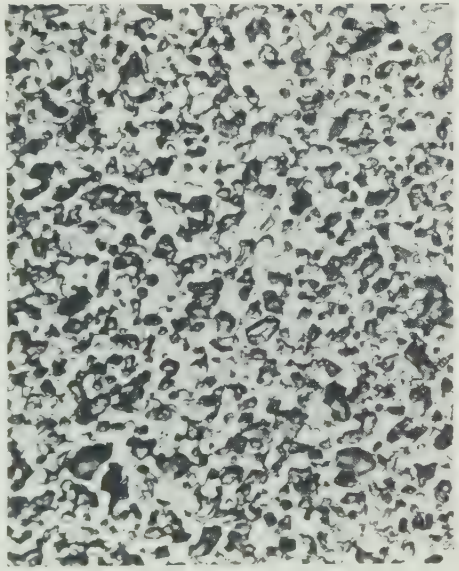


g) 1300 °C — 30 h

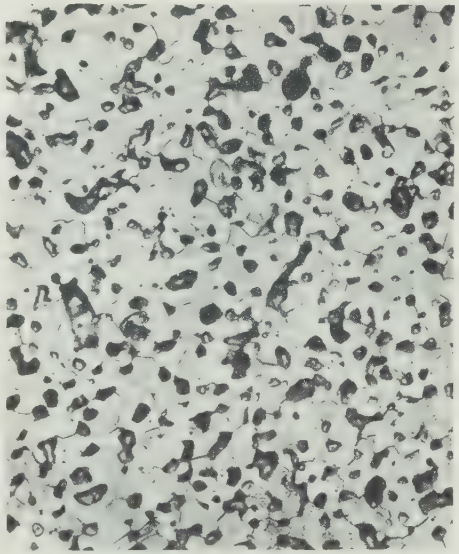


h) 1425 °C — 30 h

20 µ

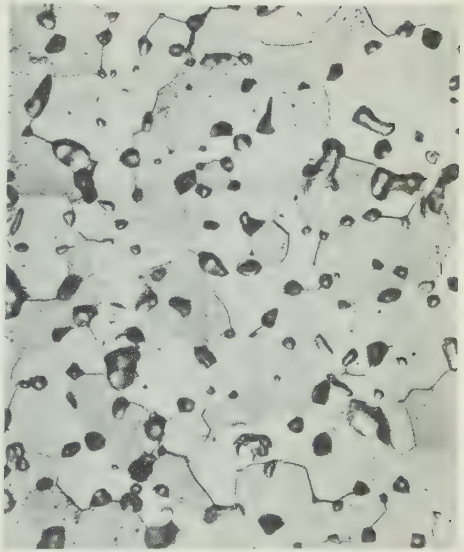


a) 1125 °C — 4 h



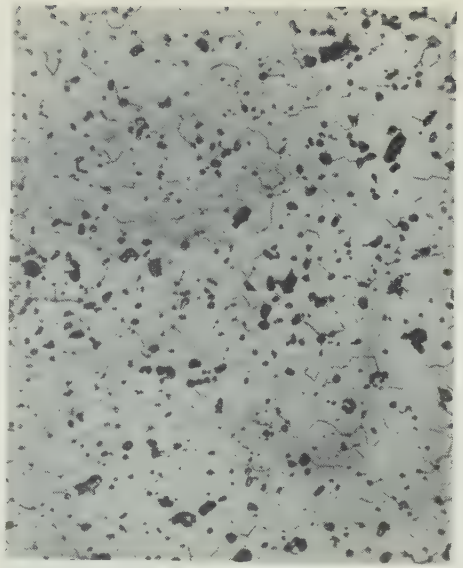
b) 1225 °C — 4 h

c) 1425 °C — 4 h



d) 1300 °C — 4 h

Ferrite de Mn-Zn

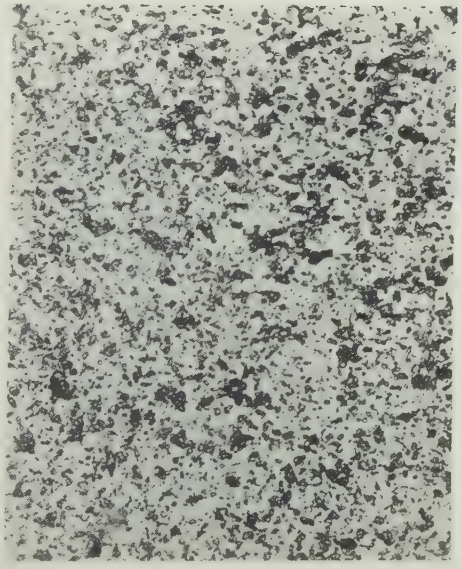


e) 1125 °C — 30 h

f) 1225 °C — 30 h

g) 1300 °C — 30 h

h) 1425 °C — 30 h



a) 1125 °C — 4 h

b) 1225 °C — 4 h

c) 1300 °C — 4 h

d) 1425 °C — 30 h

Ferrite de Ni-Zn

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

« État actuel des recherches expérimentales et théoriques concernant l'émission électronique secondaire des métaux sous l'action d'un bombardement primaire d'ions ou d'atomes neutres d'énergies diverses »

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MARC ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

JEAN ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN – GAP
Dépot légal : 127 - 1964